KERNMAGNETISCHE SPIN-ECHO-TECHNIK ZUR MESSUNG SCHNELLER CHEMISCHER REAKTIONEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Pei Shen Jen
aus Shanghai / China

Göttingen 1973

KERNMAGNETISCHE SPIN-ECHO - TECHNIK
ZUR MESSUNG SCHNELLER CHEMISCHER REAKTIONEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Pei Shen JEN

aus Shanghai/China

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Strehlow

Korreferent: Prof. Dr. H.Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1973

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1968 bis Oktober 1972 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW angefertigt.

Herrn Professor STREHLOW danke ich für die Förderung dieser Arbeit und für anregende Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Spin-Echo-Technik	9
III. Theorie	15
1. Bewegungsgleichungen und deren Lösungen	15
2. Abbildung in der komplexen Ebene	25
3. Konvergenz durch die rekursive Abbildung	37
4. Exponentieller Abfall der Spin-Echo-Meßkurve	40
5. Diskussion	43
IV. Experimentelles	56
1. Geeignete Systeme	56
2. Spin-Echo-Gerät	57
3. Austausch von Wasser zwischen der Hydratationsschicht an Ni^{2+}-Ionen und freiem Wasser	58
4. Die Protonierung von Chloralhydrat	62
V. Anhang	68
VI. Zusammenfassung	72
VII. Literatur	74

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0045

I. EINLEITUNG

Nachdem 1946 von den beiden Arbeitsgruppen BLOCH, HANSEN und PACKARD [1] und PURCELL, TORREY und POUND [2] das kernmagnetische Resonanzphänomen in kondensierter Phase nachgewiesen wurde, begann mit der Entdeckung der chemischen Verschiebung durch PROCTOR und YU [3] die Anwendung der kernmagnetischen Resonanz auf chemische Probleme. Diese Technik hat sich in den letzten 20 Jahren zu einer der wichtigsten physikalischen Methoden zur Untersuchung chemischer Probleme entwickelt. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier nur die hauptsächlichen Anwendungen aufgeführt: Bestimmung der Struktur organischer und anorganischer Verbindungen, Kristallstrukturbestimmungen, Untersuchungen von Hochpolymeren (auch Biopolymeren) und dynamische Probleme, wie Diffusion und schnelle chemische Reaktion. In dieser Arbeit soll nur von letzterer Anwendung die Rede sein. Aber auch dieser Teilbereich der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie ist so umfangreich, daß in dieser Einleitung nur eine qualitative Darstellung des Phänomens gegeben werden kann, die den Rahmen für die in Abschnitt III entwickelte Theorie bietet.

Das magnetische Moment $\underline{\mu}$ eines Atomkernes (z.B. eines Protons) ist bekanntlich mit dessen Spin $\underline{s}$ gekoppelt durch

$$\underline{\mu} = \gamma \underline{s} ,$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis, eine für die betreffende Kernart konstante Größe, ist. Befindet sich der Atomkern in

einem äußeren (homogenen) Magnetfeld

$$\underline{H}_o = H_o \underline{\hat{z}}$$

($\underline{\hat{z}}$ = Einheitsvektor der z-Richtung), so gilt für die z-Komponente des magnetischen Moments

$$\mu_z = \gamma s_z$$

mit $s_z = I\hbar$, $(I = \pm 1/2)$.

In einer makroskopischen Probe, die diese gleichartigen Atomkerne enthält, erfahren die Kerne im Magnetfeld ($\underline{H}_o = H_o \underline{\hat{z}}$ - die Feldstärke an Ort des Kernes) eine Energieaufspaltung mit

$$\Delta E = 2 \mu_z H_o \ .$$

Die Kreisfrequenz

$$\omega_o = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma H_o \qquad (1)$$

ist die Frequenz, bei der der Übergang zwischen den beiden Energieniveaus, also Resonanz, erfolgt. Die klassische Vorstellung von einer Präzessions-Bewegung des Kernmomentes um die $\underline{H}_o$-Achse ist auch quantenmechanisch in Analogie zum ZEEMAN-Effekt herleitbar. ω_o ist dann die klassische Präzessionsfrequenz, oder genauer

$$\underline{\omega}_o = -\gamma \underline{H}_o$$

ist die Präzessionswinkelgeschwindigkeit, wie sich aus der Quantenmechanik ergibt. Die oben genannte Resonanzerscheinung

kann nunmehr als Präzessionsresonanz gedeutet werden [4]. Bringt man senkrecht zu $\underline{H}_o = H_o \hat{\underline{z}}$ ein mit der Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega} = \omega \hat{\underline{z}}$ rotierendes konstantes Magnetfeld $\underline{H}_1$ an - technisch geschieht dies durch Einstrahlung einer harmonischen Welle mit einer senkrecht zur $\hat{\underline{z}}$-Achse stehenden Spule

$$2 H_1 \cos \omega t = H_1 (e^{j\omega t} + e^{-j\omega t}) ,$$

mit $j = \sqrt{-1}$ -, so wird an der Stelle $\underline{\omega} = \underline{\omega}_o$ eine typische Resonanzlinie beobachtet.

Wegen der Energieaufspaltung ΔE im Magnetfeld kommt es in unserer makroskopischen Probe zu einer BOLTZMANN-Verteilung, also zur unterschiedlichen Besetzung des Energieniveaus. Dieser irreversible Annäherungsvorgang an den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts

$$\underline{M}_o = M_{oz} \hat{\underline{z}}$$

zusammen mit dem Ausgleichvorgang der dazu senkrecht stehenden Komponenten kann formuliert werden durch

$$\dot{\underline{M}} = -\frac{1}{T_2}\left(\underline{M} - (\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M})\hat{\underline{z}}\right) - \frac{1}{T_1}\left((\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M})\hat{\underline{z}} - \underline{M}_o\right) , \qquad (2)$$

wobei $\underline{M} = \sum \underline{\mu}$ und T_1 bzw. T_2 die Kernrelaxationszeiten sind.

Andererseits gilt für die makroskopische Magnetisierung $\underline{M}$ in einem Magnetfeld $\underline{H}$ (genauer am Ort des Kerns)

$$\dot{\underline{M}} = \gamma \, \underline{M} \times \underline{H} , \qquad (3)$$

wobei

$$\underline{H} = \underline{H}_o + \underline{H}_1 = H_o \hat{\underline{z}} + H_1 \hat{\underline{\rho}}$$

mit $\dot{\hat{\rho}} = \underline{\omega} \times \hat{\underline{\rho}}$ und $\underline{\omega} = \omega_z \hat{\underline{z}}$ sowie $\hat{\underline{\rho}}$, $\hat{\underline{z}}$ die Einheitsvektoren der Zylinder-Koordinaten sind.

Schreibt man Gln (2) und (3) zusammen, so ergibt sich

$$\dot{\underline{M}} = \underline{M} \times \gamma \underline{H} - \frac{1}{T_2}\left(\underline{M} - (\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M})\hat{\underline{z}}\right) - \frac{1}{T_1}\left((\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M})\hat{\underline{z}} - \underline{M}_o\right) . \qquad (4)$$

Dies ist die sogenannte BLOCHsche Gleichung, die erstmalig von BLOCH [1] angegeben wurde.

Findet in der Probe eine chemische Reaktion des Typs

$$AH + B \rightleftharpoons BH + A$$

statt, wobei das Proton zwischen den Positionen A und B seinen Platz wechselt, so ist die Gl. (4) entsprechend zu den sogenannten BLOCH-McCONNELL-Gleichungen [5] zu modifizieren:

$$\dot{\underline{M}}_A = \underline{M}_A \times \gamma(\underline{H}_{oA} + \underline{H}_1) - \frac{1}{T_{2A}}\left(\underline{M}_A - (\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M}_A)\hat{\underline{z}}\right) - \frac{1}{T_{1A}}\left((\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M}_A)\hat{\underline{z}} - \underline{M}_{oA}\right) - \frac{1}{\tau_A}\underline{M}_A + \frac{1}{\tau_B}\underline{M}_B \qquad (5)$$

$$\dot{\underline{M}}_B = \underline{M}_B \times \gamma(\underline{H}_{oB} + \underline{H}_1) - \frac{1}{T_{2B}}\left(\underline{M}_B - (\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M}_B)\hat{\underline{z}}\right) - \frac{1}{T_{1B}}\left((\hat{\underline{z}} \cdot \underline{M}_B)\hat{\underline{z}} - \underline{M}_{oB}\right) + \frac{1}{\tau_A}\underline{M}_A - \frac{1}{\tau_B}\underline{M}_B \; . \qquad (6)$$

Dabei sind $\underline{H}_{oA} = H_{oA}\hat{\underline{z}}$ und τ_A bzw. $\underline{H}_{oB} = H_{oB}\hat{\underline{z}}$ und τ_B die zugehörigen Magnetfelder und mittleren Lebensdauern der

Protonen in den Positionen A bzw. B. Das Verhältnis $|H_{oA} - H_{oB}|$ zu H_a (äußeres Magnetfeld)

$$|H_{oA} - H_{oB}| / H_a$$

gibt die chemische Verschiebung von A und B an.

Bezüglich der Lösungen der BLOCHschen sowie der BLOCH-McCONNELLschen Gleichungen verweisen wir auf die Literatur [6]. Im Rahmen dieser Arbeit beschränken wir uns auf eine qualitative Diskussion über die Meßkurven der beiden Gleichungen, die man mit einer senkrecht zur Senderspule und $\hat{z}$-Achse angebrachten Induktionsspule mit anschließender Gleichrichtung aufgenommen hat (Dioden-Detektion).

Wie schon erwähnt, handelt es sich bei der Kernresonanzspektroskopie um eine Resonanzerscheinung. Im Falle der BLOCHschen Gleichung taucht bei der Resonanzfrequenz

$$\omega_o = \gamma H_o$$

eine Absorptionslinie auf, die eine LORENTZkurven-Form annimmt. Die Halbwertsbreite $\Delta\omega_{1/2}$ der Linie ist

$$\Delta\omega_{1/2} = 2/T_2 \ .$$

Im Fall der BLOCH-McCONNELLschen Gleichung werden folgende vier Fälle unterschieden:

1) Kein Austausch von Protonen zwischen A und B. D.h., die mittleren Lebensdauern τ_A und τ_B sind unendlich lang. In diesem Fall gehen die BLOCH-McCONNELLschen Gleichungen in zwei BLOCHsche Gleichungen über. An den Stellen

$$\omega_{oA} = \gamma H_{oA} \quad \text{und} \quad \omega_{oB} = \gamma H_{oB}$$

werden zwei Resonanzlinien beobachtet (s. Abb. 1a) mit den Halbwertsbreiten

$$\Delta\omega_{A1/2} = 2/T_{2A} \quad \text{und} \quad \Delta\omega_{B1/2} = 2/T_{2B} \,.$$

Diese Halbwertsbreiten werden natürliche Linienbreiten genannt.

2) Langsamer Austausch. D.h., die mittleren Lebensdauern τ_A und τ_B sind sehr lang. In diesem Fall werden an den Stellen

$$\omega_{oA} = \gamma H_{oA} \quad \text{und} \quad \omega_{oB} = \gamma H_{oB}$$

auch zwei Resonanzlinien beobachtet (s. Abb. 1b) mit den Halbwertsbreiten

$$\Delta\omega_{A1/2} = 2/T_{2A} + 2/\tau_A \quad \text{und} \quad \Delta\omega_{B1/2} = 2/T_{2B} + 2/\tau_B \,.$$

Wie zu ersehen, sind in den Halbwertsbreiten chemisch-kinetische Informationen enthalten.

3) Extrem schneller Austausch. D.h., die mittleren Lebensdauern τ_A und τ_B sind extrem kurz. In diesem Fall wird an der Stelle

$$\omega_o = p_A\omega_{oA} + p_B\omega_{oB} \,,$$

wobei man mit

$$\begin{matrix} \omega_{oA} = \gamma H_{oA} \\ \omega_{oB} = \gamma H_{oB} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} p_A = \tau_A/(\tau_A+\tau_B) \\ p_B = \tau_B/(\tau_A+\tau_B) \end{matrix} \,,$$

eine einzige Linie mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_{1/2} = 2\,p_A/T_{2A} + 2\,p_B/T_{2B}$$

beobachtet (s. Abb. 1c). Hier enthält die Halbwertsbreite aber keine kinetische Information.

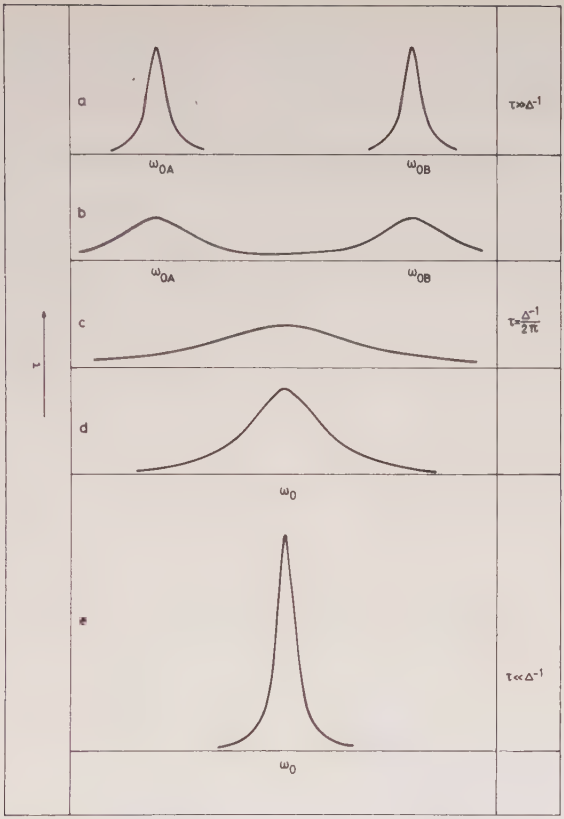


Abb. 1: Protonenresonanzspektren (schematisch) für ein reagierendes System $AH + B \rightleftharpoons BH + A$ bei verschiedenen mittleren Lebensdauern $\tau_A = \tau_B = \tau$ $(\Delta = |\omega_{oA} - \omega_{oB}| / 2\pi)$ [6]

4) Schneller Austausch. D.h., die mittleren Lebensdauern τ_A und τ_B sind kurz. In diesem Fall wird eine breite Linie beobachtet (s. Abb. 1c und d) mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{2p_A}{T_{2A}} + \frac{2p_B}{T_{2B}} + 2\,p_A^2 p_B^2\,(\omega_{oA} - \omega_{oB})^2\,(\tau_A + \tau_B)\,,$$

die zwar kinetische Information enthält, in der Praxis jedoch nur bedingt auswertbar ist, da die chemische Verschiebung unbekannt bleibt.

Mit der im folgenden Abschnitt darzustellenden Spin-Echo-Methode hat man dagegen ein Verfahren, das experimentell die chemische Verschiebung, die natürliche Linienbreite und die mittleren Lebensdauern der Moleküle in den verschiedenen Zuständen zu bestimmen gestattet. Nur die Gleichgewichtskonzentrationen, die man mit konventionellen Methoden bestimmt, müssen bekannt sein.

II. SPIN-ECHO-TECHNIK [7]

Unter Einfluß des konstanten Magnetfeldes $\underline{H}_o = H_o\hat{\underline{z}}$ bildet sich in der Probe nach einiger Zeit die Gleichgewichtsmagnetisierung $\underline{M}_o = M_{oz}\hat{\underline{z}}$ aus. Wird nun das mit der Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega} = -\gamma\underline{H}_o$ rotierende Magnetfeld $\underline{H}_1 = H_1\hat{\underline{\rho}}$ ($\dot{\hat{\underline{\rho}}} = \underline{\omega}\times\hat{\underline{\rho}}$) für die kurze Zeitspanne t_d eingeschaltet, so dreht sich die Magnetisierung $\underline{M}$ aus der anfänglichen $\hat{\underline{z}}$-Richtung. Ausgehend von Gl. (3)

$$\dot{\underline{M}} = \underline{M}\times\gamma\underline{H} \tag{3}$$

mit $\underline{H} = \underline{H}_o + \underline{H}_1$ führen wir ein sich mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\underline{\omega} = -\gamma\underline{H}_o$$

drehendes Koordinatensystem ein. In diesem System gilt dann

$$\frac{d'\underline{M}}{dt} = \underline{M}\times(\gamma\underline{H} + \underline{\omega}) = \underline{M}\times\gamma\underline{H}_1 \ , \tag{7}$$

wobei d'/dt die zeitliche Ableitung im Dreh-Koordinatensystem bedeutet. Diese Gleichung beschreibt wieder eine Präzessionsbewegung der Magnetisierung $\underline{M}$ mit der Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega}_1 = -\gamma\underline{H}_1$ um die Feldrichtung $\underline{H}_1$, da in diesem Koordinatensystem $\underline{H}_1$ seine Richtung $\hat{\underline{\rho}}$ behält.

Während der Zeitspanne t_d überstreicht die Magnetisierung $\underline{M}$ im Dreh-Koordinatensystem einen Präzessionswinkel von

$$\vartheta = \gamma H_1 t_d$$

(s. Abb. 2). Dieser pulsartige Ein- und Ausschaltungsvorgang

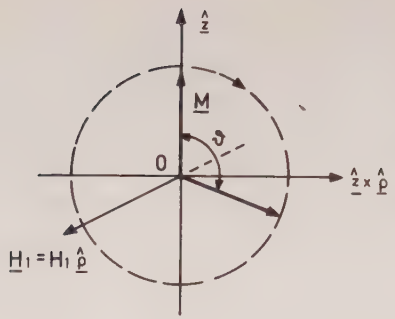


Abb. 2: Darstellung der Präzessionsbewegung der Magnetisierung $\underline{M}$ im rotierenden Koordinatensystem während der Dauer eines in Richtung der $\hat{\rho}$-Achse wirkenden $\underline{H}_1$-Feldes

des rotierenden Feldes $\underline{H}_1$ wird $\pi/2$- bzw. π-Puls genannt, wenn H_1 und t_d so gewählt sind, daß sich ϑ gerade zu $\pi/2$ bzw. zu π ergibt.

Wir wenden nun den $\pi/2$-Puls auf die sich in der Probe ausgebildete Gleichgewichtsmagnetisierung $\underline{M}_0 = M_{0z} \hat{z}$ an. Nach dem Puls ist die Magnetisierung, die jetzt in der zu $\hat{z}$ senkrecht stehenden Ebene (xy-Ebene) liegt (vgl. Abb. 2 und 3a), dem Einfluß von $\underline{H}_0 = H_0 \hat{z}$ überlassen (freie Präzession). Wegen der Inhomogenität des Magnetfeldes $\underline{H}_0$ findet im rotierenden Koordinatensystem eine Auffächerung der einzelnen Magnetisierungen statt (s. Abb. 3b), so daß die gesamte Magnetisierung $\underline{M}$ mit der Zeit (völlig) abklingt. Folgt nun zur Zeit τ nach dem $\pi/2$-Puls ein π-Puls, so werden die Bestandteile der schon aufgefächerten Magnetisierung einer Spiegelung in bezug auf die $\hat{\rho}$-Achse unterworfen. Alle Einzelmomente sind nach dem Puls wieder in

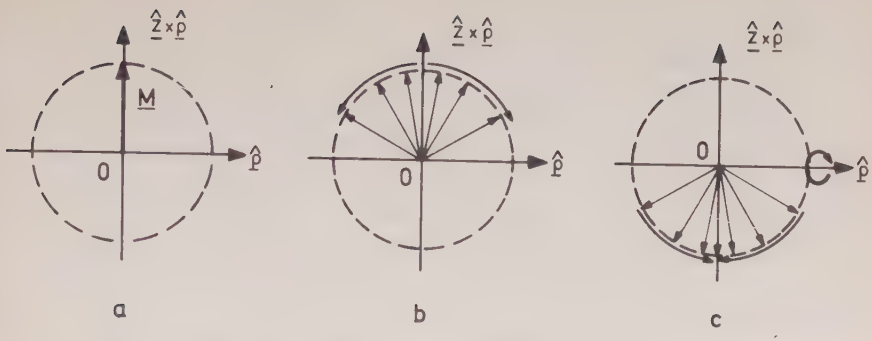


Abb. 3: Schematische Darstellung der Auffächerung der Magnetisierung $\underline{M}$ unter dem Einfluß der Inhomogenität des Magnetfeldes $\underline{H}_o = H_o\hat{z}$

a) unmittelbar nach dem $\pi/2$-Puls
b) zu einer Zeit vor dem π-Puls
c) unmittelbar nach dem π-Puls

der xy-Ebene, und alle Einzelmomente behalten ihre eigenen ursprünglichen Winkelgeschwindigkeiten bei (s. Abb. 3c), da die Inhomogenität des Magnetfeldes $\underline{H}_o$ bestehen bleibt.

Nach der Spiegelung - unter Beibehaltung der ursprünglichen Winkelgeschwindigkeiten - tritt nun ein Zusammenlaufen der Einzelmomente ein. Zur Zeit 2τ erreicht die gesamte Magnetisierung ihr Maximum und klingt anschließend, wie nach dem anfänglichen $\pi/2$-Puls, wieder ab (s. Abb. 4). Das Maximum wird als "Echo" bezeichnet. Folgen zur Zeit $(2n+1)\tau$ $(n = 1,2...)$ noch weitere π-Pulse, so werden zur Zeit $2(n+2)\tau$ weitere Echos beobachtet. Diese Folge von Pulsen, angefangen mit einem $\pi/2$- und einer Serie von π-Pulsen zur Zeit $(2n+1)\tau$ $(n = 0,1...)$ wird als CARR-PURCELL-Folge bezeichnet [8].

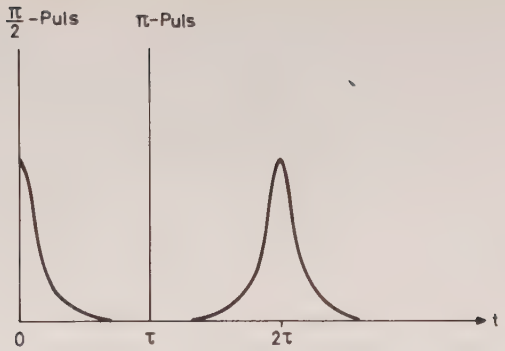


Abb. 4: Schematische Darstellung von π/2-Puls, π-Puls und Echos

Schließlich noch einige Bemerkungen zur Technik der Spin-Echo-Methode:

1) Die Pulsdauer t_d wird allgemein sehr kurz gewählt, damit die Magnetisierung nicht schon während des Pulses wegen der Relaxationszeit T_2 abgeklungen ist (vgl. Gl. (4)):

$$t_d \ll T_2 \ .$$

Die Magnetisierung $\underline{M}$, die vom anfänglichen π/2-Puls auf die xy-Ebene gebracht wurde, bleibt (abgesehen von der kurzen Dauer des π-Pulses) auch weiter in dieser Ebene, da der π-Puls (Vgl. Bemerkung 2 unten) sie nicht aus dieser Ebene zu drehen vermag.

2) Es ist sehr vorteilhaft, wenn der π-Puls in der CARR-PURCELL-Folge gegenüber dem π/2-Puls eine Phasenverschiebung von π/2 aufweist, da nun $\hat{\underline{z}} \times \hat{\underline{p}}$ (an Stelle von $\hat{\underline{p}}$) die Bezugsachse der erwähnten Spiegelung ist.

Bei einer Abweichung $\Delta\vartheta$ durch fehlerhafte Einstellung von ϑ zu π, also

$$\Delta\vartheta = |\vartheta - \pi| \ ,$$

wird der Fehlbetrag bei normaler CARR-PURCELL-Folge mit jedem π-Puls additiv akkumuliert. Die Phasenverschiebung von $\pi/2$ bewirkt bei jedem zweiten π-Puls hingegen eine Kompensation des Fehlbetrages (s. GILL-MEIBOOM [9]).

3) Der eingestrahlte Puls muß hinreichend breitbandig sein, um eine breite Linie oder die Absorptionslinien zur Resonanz zu bringen. Es ist technisch möglich, Pulse auszustrahlen, die eine $\pi/2$- bzw. π-Umklappung der gesamten Magnetisierung für alle einzelnen Fälle der BLOCH-McCONNELL-Gleichung gewährleisten.

Das Spin-Echo-Verfahren ist schon häufig zur Messung schneller chemischer Reaktionen herangezogen worden [10]. Es ist aber zu beachten, daß die bisherigen Ableitungen die Annahme machen mußten, daß die "natürlichen" Relaxationszeiten T_{2A} und T_{2B} einander gleich seien. Das ist in der Praxis aber häufig nicht der Fall, z.B. wenn in der einen Position in A eine Verkürzung der Relaxationszeit durch Quadrupolrelaxation auftritt, in der Position B dagegen nicht. Die beiden Relaxationszeiten T_{2A} und T_{2B} können sich dabei um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Selbst wenn die chemische Verschiebung dabei verschwindet, erhält man auch in diesem Fall kinetisch verbreiterte Linien, die für $T_{2A} \ll T_{2B}$ gegeben sind durch

$$\Delta\omega_{1/2} = 2/T_{2B} + 2/\tau_B \quad . \qquad (8)$$

Nach diesem Verfahren sind (mit hochauflösender Spektroskopie) auch gelegentlich schnelle Reaktionen studiert worden [11]. Im allgemeinen Fall tragen natürlich die endliche chemische Verschiebung und die unterschiedlichen T_2-Werte gleichzeitig zum

beobachteten Abfall der transversalen Kernmagnetisierung bei. Es ist die Aufgabe dieser Arbeit, die allgemeinen Gleichungen für das Abklingen des Spin-Echo-Signals als Funktion der Parameter $(\omega_A - \omega_B)$, T_{2A}, T_{2B}, der Pulsrate g und der Lebensdauern τ_A und τ_B in den beiden Zuständen A und B zu berechnen (Gl. (64)). Nur wenn diese Abhängigkeiten bekannt sind, können aus den gemessenen Spin-Echos zuverlässige kinetische Informationen erhalten werden.

III. THEORIE

1. Bewegungsgleichungen und deren Lösungen

Nach der in Abschnitt II dargestellten Spin-Echo-Technik gelten für die freie Präzession der Magnetisierungen mit chemischem Austausch im raumfesten Koordinatensystem (vgl. Gln (5) und (6))

$$\begin{aligned} \dot{\underline{M}}_A &= \underline{M}_A \times \gamma \underline{H}_{oA} - \frac{1}{T_{2A}} \underline{M}_A - \frac{1}{\tau_A} \underline{M}_A + \frac{1}{\tau_B} \underline{M}_B \\ \dot{\underline{M}}_B &= \underline{M}_B \times \gamma \underline{H}_{oB} - \frac{1}{T_{2B}} \underline{M}_B + \frac{1}{\tau_A} \underline{M}_A - \frac{1}{\tau_B} \underline{M}_B \,. \end{aligned} \tag{9}$$

Die Magnetfelder $\underline{H}_{oA} = H_{oA}\,\hat{\underline{z}}$ und $\underline{H}_{oB} = H_{oB}\,\hat{\underline{z}}$ können wir als homogen annehmen, da das uns interessierende Echomaximum von der Inhomogenität der Felder unabhängig ist. Ferner sei die Pulsdauer extrem kurz, mathematisch sogar als Null-Dauer angenommen.

Führen wir ein mit der Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega} = -\frac{1}{2}(\gamma \underline{H}_{oA} + \gamma \underline{H}_{oB})$ rotierendes Koordinatensystem ein, so muß gelten

$$\begin{aligned} \frac{d'}{dt} \underline{M}_A &= \underline{M}_A \times \delta\hat{\underline{z}} - \frac{1}{T_{2A}} \underline{M}_A - \frac{1}{\tau_A} \underline{M}_A + \frac{1}{\tau_B} \underline{M}_B \\ \frac{d'}{dt} \underline{M}_B &= -\underline{M}_B \times \delta\hat{\underline{z}} - \frac{1}{T_{2B}} \underline{M}_B + \frac{1}{\tau_A} \underline{M}_A - \frac{1}{\tau_B} \underline{M}_B \,, \end{aligned} \tag{10}$$

wobei $\delta\hat{\underline{z}} = \frac{1}{2}(\gamma \underline{H}_{oA} - \gamma \underline{H}_{oB})$ ist.

Die Vektoren $\underline{M}_A$, $\underline{M}_B$ und $\frac{d'}{dt}\underline{M}_A$, $\frac{d'}{dt}\underline{M}_B$ sowie $\underline{M}_A \times \hat{\underline{z}}$, $\underline{M}_B \times \hat{\underline{z}}$ lie-

gen alle in der xy-Ebene. Sie sind also Planvektoren. Solche Vektoren können durch komplexe Zahlen dargestellt werden, wenn man ein komplexes Koordinatensystem in der xy-Ebene mit dem gleichen Nullpunkt einführt. Seien nun M_A und M_B die komplexen Darstellungen der Vektoren $\underline{M}_A$ und $\underline{M}_B$:

$$\underline{M}_A \longrightarrow M_A \qquad \underline{M}_B \longrightarrow M_B \ .$$

Es folgt, daß

$$\underline{M}_A \times \delta\underline{\hat{z}} \longrightarrow -j\delta M_A \ , \quad \underline{M}_B \times \delta\underline{\hat{z}} \longrightarrow -j\delta M_B$$

zugeordnet werden können ($j = \sqrt{-1}$). Der Faktor -j drückt den Sachverhalt aus, daß die Vektoren $\underline{\hat{z}}$, $\underline{M}_A$ und $\underline{\hat{z}} \times \underline{M}_A$ (entsprechend für $\underline{M}_B$) ein rechtshändiges orthogonales System bilden.

Nunmehr wird das Vektor-Differential-Gleichungssystem (10) auf ein algebraisches überführt

$$\begin{aligned} \frac{d'}{dt} M_A &= -j\delta M_A - \frac{1}{T_{2A}} M_A - \frac{1}{\tau_A} M_A + \frac{1}{\tau_B} M_B \\ \frac{d'}{dt} M_B &= j\delta M_B - \frac{1}{T_{2B}} M_B + \frac{1}{\tau_A} M_A - \frac{1}{\tau_B} M_B \ . \end{aligned} \tag{11}$$

Es ist ein System linearer homogener Differentialgleichungen erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten. Das System läßt sich leicht mit Hilfe von Exponential-Funktionen integrieren. Mit gegebener Anfangsbedingung wird die Lösung eindeutig bestimmt, was auch von GUTOWSKY und ALLERHAND [10] angegeben wurde.

Die vorliegende Aufgabe ist es, eine möglichst vollstän-

dige analytische Lösung zu finden anhand derer man leichter diskutieren kann. Es wird der folgende Versuch unternommen:

An Stelle von T_{2A} und T_{2B} bzw. τ_A und τ_B werden T_m und s bzw. τ_m und σ eingeführt. Es möge gelten

$$\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} = \frac{2}{T_m} \qquad \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} = 2s \tag{12}$$

bzw.

$$\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} = \frac{2}{\tau_m} \qquad \frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau_B} = 2\sigma \ . \tag{13}$$

Das System (11) wird nun umgeformt in

$$\begin{aligned} \frac{d'}{dt} M_A &= -\left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{\tau_m}\right) M_A - (j\delta + s + \sigma)\, M_A + \frac{1}{\tau_B} M_B \\ \frac{d'}{dt} M_B &= -\left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{\tau_m}\right) M_B + (j\delta + s + \sigma)\, M_B + \frac{1}{\tau_A} M_A \end{aligned} \tag{14}$$

Mit dem Ansatz im rotierenden Koordinatensystem

$$\begin{aligned} M_A &= e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)t}\, m_A(t) \\ M_B &= e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)t}\, m_B(t) \end{aligned}$$

wird das System (14) auf

$$\begin{aligned} \frac{d'}{dt} m_A &= -(j\delta + s + \sigma)\, m_A + \frac{1}{\tau_B} m_B \\ \frac{d'}{dt} m_B &= (j\delta + s + \sigma)\, m_B + \frac{1}{\tau_A} m_A \end{aligned} \tag{15}$$

reduziert.

Es folgt die charakteristische Gleichung

$$0 = \begin{vmatrix} -(j\delta+s+\sigma)-\lambda & 1/\tau_B \\ 1/\tau_A & (j\delta+s+\sigma)-\lambda \end{vmatrix}$$

$$= \lambda^2 - (j\delta+s+\sigma)^2 - 1/\tau_A\tau_B$$

d.h.

$$\lambda^2 = (s+\sigma)^2 - \delta^2 + 1/\tau_A\tau_B + 2j\delta(s+\sigma) \qquad (16)$$

Eine Doppelwurzel von λ existiert nur (dann ist $\lambda = 0$), wenn

$$\delta(s+\sigma) = 0 \quad (s+\sigma)^2 - \delta^2 + 1/\tau_A\tau_B = 0 \quad \text{bzw.} \quad s+\sigma = 0 \quad \delta^2 = 1/\tau_A\tau_B$$

gilt. Dieser ganz spezielle Fall wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt.

Im allgemeinen kann man ansetzen:

$$\lambda = \pm(p+jq) .$$

In Gl. (16) eingesetzt ergeben sich die Beziehungen für Real- und Imaginärteil

$$p^2 - q^2 = (s+\sigma)^2 - \delta^2 + \frac{1}{\tau_A\tau_B} \qquad (17a)$$

und

$$pq = \delta(s+\sigma) . \qquad (17b)$$

Daraus werden p und q bestimmt. Es ist keine Beschränkung der Allgemeinheit, daß man $p \geq 0$ voraussetzt und mit Gl. (17b) das Vorzeichen von q bestimmt (für $p = 0$ kann $q > 0$ gewählt werden).

Es folgt dann die Lösung des Systems (15):

$$m_A = \frac{M_o}{2}\left(h_1 e^{(p+jq)t} + h_2 e^{-(p+jq)t} \right)$$

$$m_B = \frac{M_o}{2}\left(\tau_B c(+) h_1 e^{(p+jq)t} - \tau_B c(-) h_2 e^{-(p+jq)t} \right)$$

oder in Matrizenschreibweise

$$\begin{bmatrix} m_A \\ m_B \end{bmatrix} = \frac{M_o}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \tau_B c(+) & -\tau_B c(-) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{(p+jq)t} & 0 \\ 0 & e^{-(p+jq)t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \end{bmatrix} \qquad (18)$$

mit

$$\begin{aligned} c(+) &= (p+jq) + (j\delta+s+\sigma) \\ c(-) &= (p+jq) - (j\delta+s+\sigma) \ , \end{aligned} \qquad (19)$$

wobei $(M_o/2)h_1$, $(M_o/2)h_2$ im allgemeinen komplexe Konstanten sind, die durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden können.

Mit den Abkürzungen

$$[\tau] = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \tau_B c(+) & -\tau_B c(-) \end{bmatrix} \qquad (20)$$

und

$$[G(t)] = \begin{bmatrix} e^{(p+jq)t} & 0 \\ 0 & e^{-(p+jq)t} \end{bmatrix} \qquad (21)$$

können die Lösungen für M_A und M_B im rotierenden Koordinatensystem geschrieben werden

$$\begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix} = \frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)t} [\tau] [G(t)] \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \end{bmatrix} \qquad (22)$$

Die von uns eingeführte Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Koordinatensystems

$$\underline{\omega} = -\frac{1}{2}(\gamma \underline{H}_{oA} + \gamma \underline{H}_{oB})$$

weicht im allgemeinen von der des $\underline{H}_1$-Feldes ab:

$$\underline{\omega}_o - \underline{\omega} = \varphi \hat{\underline{z}} \ .$$

Durch Multiplikation von Gl. (22) mit

$$\Phi(t) = e^{-j\omega t} \tag{23}$$

sind dann die Lösungen für M_A und M_B in dem mit dem $\underline{H}_1$-Feld synchron rotierenden Koordinatensystem gegeben:

$$\begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix} = \frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)t} \Phi(t)\,[\tau]\,[G(t)] \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \end{bmatrix} . \tag{24}$$

Es wird nun ein Index n (n = 0,1,2,...) eingeführt, um das Zeit-Intervall nach jedem Puls der CARR-PURCELL-Folge zu identifizieren. n = 0 gilt für das Intervall nach dem anfänglichen $\pi/2$-Puls, n = 1 gilt für das Intervall nach dem ersten π-Puls, allgemein n = i für das Intervall nach dem i-ten π-Puls.

Es sei g die Pulsrate und ϑ die neue Zeitvariable an Stelle von t. Dann gilt für n = 0 (Intervall nach $\pi/2$-Puls):

$$\begin{bmatrix} M_{A,0} \\ M_{B,0} \end{bmatrix} = \frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\vartheta} \Phi(\vartheta)\,[\tau]\,[G(\vartheta)] \begin{bmatrix} h_{1,0} \\ h_{2,0} \end{bmatrix} , \tag{25a}$$

wobei ϑ von 0 bis $\frac{1}{2g}$ läuft. Und für $n \geq 1$ (Intervall nach dem

n-ten π-Puls) gilt:

$$\begin{bmatrix} M_{A,n} \\ M_{B,n} \end{bmatrix} = \frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)(2n-1)/2g} \; e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\vartheta} \cdot \Phi(\vartheta)\,[\tau]\,[G(\vartheta)] \begin{bmatrix} h_{1,n} \\ h_{2,n} \end{bmatrix}, \tag{25b}$$

wobei ϑ von 0 bis 1/g läuft.

Es versteht sich, daß die hier auftretenden

$\frac{M_o}{2} h_{1,0}$; $\frac{M_o}{2} h_{2,0}$ und $\frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)(2n-1)/2g} h_{1,n}$;

$\frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)(2n-1)/2g} h_{2,n}$ für $n \geq 1$ als Integrationskonstanten aufzufassen sind.

Nunmehr wird die Summe von $M_{A,n}$ und $M_{B,n}$ gebildet

$$M_{\Sigma,n} = M_{A,n} + M_{B,n} \cdot$$

Für $n = 0$ ist:

$$M_{\Sigma,0} = \frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\vartheta} \Phi(\vartheta) \left[k_{1,0} e^{(p+jq)\vartheta} + k_{2,0} e^{-(p+jq)\vartheta} \right] \qquad \vartheta = 0 \rightarrow \frac{1}{2g} \tag{26a}$$

Für $n \geq 1$ ist:

$$M_{\Sigma,n} = \frac{M_o}{2} e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)(2n-1)/2g} \; e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\vartheta} \cdot \Phi(\vartheta) \left[k_{1,n} e^{(p+jq)\vartheta} + k_{2,n} e^{-(p+jq)\vartheta} \right] \qquad \vartheta = 0 \rightarrow \frac{1}{g}, \tag{26b}$$

wobei für alle n

$$k_{1,n} = \left(1 + \tau_B c(+)\right) h_{1,n}$$
$$k_{2,n} = \left(1 - \tau_B c(-)\right) h_{2,n}$$

bzw.

$$\begin{bmatrix} k_{1,n} \\ k_{2,n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \tau_B c(+) & 0 \\ 0 & 1 - \tau_B c(-) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_{1,n} \\ h_{2,n} \end{bmatrix} \tag{27}$$

zu verstehen ist.

Bevor die weitere Entwicklung von $M_{\Sigma,n}$ erfolgt, muß man über $k_{1,n}$ und $k_{2,n}$ bzw. $h_{1,n}$ und $h_{2,n}$ Genaueres wissen.

Die $h_{1,0}$ und $h_{2,0}$ kann man aus der Anfangsbedingung

$$\begin{bmatrix} M_{A,0} \\ M_{B,0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_A M_o \\ p_B M_o \end{bmatrix} ,$$

wobei $p_A, p_B \geq 0$ und $p_A + p_B = 1$, ermitteln. M_o ist die Gesamtmagnetisierung. Sie wird als reell angenommen, was sich auch leicht realisieren läßt, indem man zur Zeit 0 (nach dem $\pi/2$-Puls) M_o als Realachse erklärt. Damit ergibt sich

$$p_A = \tfrac{1}{2}(h_{1,0} + h_{2,0})$$
$$p_B = \tfrac{1}{2}\left(\tau_B c(+)\, h_{1,0} - \tau_B c(-)\, h_{2,0}\right)$$

und deren Lösungen

$$h_{1,0} = \frac{p_A \tau_B c(-) + p_B}{\tau_B (p + jq)}$$
$$h_{2,0} = \frac{p_A \tau_B c(+) - p_B}{\tau_B (p + jq)} \quad . \tag{28}$$

Für $n \geq 1$ (nach dem n-ten π-Puls) wird nun eine Rekursionsformel entwickelt. Unter der Annahme, daß alle π-Pulse gegenüber dem anfänglichen $\pi/2$-Puls eine $\pi/2$-Phasenverschiebung aufweisen, gilt

$$\begin{bmatrix} M_{A,n+1} \\ M_{B,n+1} \end{bmatrix}_{\vartheta=0} = \begin{bmatrix} M_{A,n} \\ M_{B,n} \end{bmatrix}^*_{\vartheta=1/g} \qquad \text{für} \quad n \geq 1 \ .$$

Der Stern bedeutet, daß alle in $M_{A,n}$ und $M_{B,n}$ vorkommenden komplexen Zahlen durch deren konjugierte Komplexe zu ersetzen sind. Es ist also:

$$[\tau] \begin{bmatrix} h_{1,n+1} \\ h_{2,n+1} \end{bmatrix} = \Phi^*(\tfrac{1}{g})[\tau]^* \left[G(\tfrac{1}{g}) \right]^* \begin{bmatrix} h_{1,n} \\ h_{2,n} \end{bmatrix}^* \qquad \text{für} \quad n \geq 1 \ .$$

Daraus folgt

$$\begin{bmatrix} h_{1,n+1} \\ h_{2,n+1} \end{bmatrix} = \Phi^*(\tfrac{1}{g}) \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{(p+jq)/g} & 0 \\ 0 & e^{-(p+jq)/g} \end{bmatrix}^* \begin{bmatrix} h_{1,n} \\ h_{2,n} \end{bmatrix}^* \tag{29}$$

mit

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} &= [\tau]^{-1}[\tau]^* \\ &= \frac{1}{c(+)+c(-)} \begin{bmatrix} c(-)+c^*(+) & c(-)-c^*(-) \\ c(+)-c^*(+) & c(+)+c^*(-) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{p+jq} \begin{bmatrix} p-j\delta & j(q-\delta) \\ j(q+\delta) & p+j\delta \end{bmatrix} . \end{aligned} \tag{30}$$

Für den Übergang von n = 0 zu n = 1 ist in der obigen Formel (29) das g durch 2g zu ersetzen. Es ist nämlich:

$$\begin{bmatrix} M_{1,1} \\ M_{2,1} \end{bmatrix}_{\vartheta=0} = \begin{bmatrix} M_{1,0} \\ M_{2,0} \end{bmatrix}^*_{\vartheta=1/2g} .$$

Daraus folgt:

$$\begin{bmatrix} h_{1,1} \\ h_{2,1} \end{bmatrix} = \Phi^*\left(\frac{1}{2g}\right) \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{(p+jq)/2g} & 0 \\ 0 & e^{-(p+jq)/2g} \end{bmatrix}^* \begin{bmatrix} h_{1,0} \\ h_{2,0} \end{bmatrix}^* .$$

Für die $k_{1,n}$ und $k_{2,n}$ folgt nun mit Hilfe von Gl. (27):

$$\begin{aligned} k_{1,0} &= \left(1+\tau_B c(+)\right) \frac{p_A \tau_B c(-) + p_B}{\tau_B (p+jq)} \\ k_{2,0} &= \left(1-\tau_B c(-)\right) \frac{p_A \tau_B c(+) - p_B}{\tau_B (p+jq)} \end{aligned} \qquad (31)$$

und die Rekursionsformel für $n \geq 1$:

$$\begin{bmatrix} k_{1,n+1} \\ k_{2,n+1} \end{bmatrix} = \Phi^*\left(\frac{1}{g}\right) \begin{bmatrix} A' & B' \\ C' & D' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{(p+jq)/g} & 0 \\ 0 & e^{-(p+jq)/g} \end{bmatrix}^* \begin{bmatrix} k_{1,n} \\ k_{2,n} \end{bmatrix}^* \qquad (32)$$

mit

$$\begin{bmatrix} A' & B' \\ C' & D' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{1+\tau_B c(+)}{1+\tau_B c^*(+)} A & \dfrac{1+\tau_B c(+)}{1-\tau_B c^*(-)} B \\ \dfrac{1-\tau_B c(-)}{1+\tau_B c^*(+)} C & \dfrac{1-\tau_B c(-)}{1-\tau_B c^*(-)} D \end{bmatrix}$$

Für den Übergang von n = 0 zu n = 1 ist wiederum das g durch 2g zu ersetzen.

2. Abbildung in der komplexen Ebene

Nun muß die Rekursionsformel untersucht werden, damit man Näheres über den Meßkurvenverlauf aussagen kann. Zur Vereinfachung gehen wir von der (h_1,h_2)-Rekursionsformel aus. Wir bilden den Ausdruck

$$z_n = \frac{h_{1,n}}{h_{2,n}} ;$$

(Damit z_n auch für $h_{2,n} = 0$ erklärt bleibt, muß der ∞ - Punkt in der komplexen Ebene hinzugenommen werden.)

Aus Gl. (29) folgt für $n \geq 1$

$$z_{n+1} = \frac{h_{1,n+1}}{h_{2,n+1}} = \frac{A\, e^{(p-jq)/g}\, h^*_{1,n} + B\, e^{-(p-jq)/g}\, h^*_{2,n}}{C\, e^{(p-jq)/g}\, h^*_{1,n} + D\, e^{-(p-jq)/g}\, h^*_{2,n}}$$

$$= \frac{A \cdot z^*_n\, e^{2(p-jq)/g} + B}{C \cdot z^*_n\, e^{2(p-jq)/g} + D} .$$

Diese Beziehung stellt eine Abbildung

$$z_n \rightarrow z_{n+1} \qquad \text{oder} \qquad z_{n+1} = M(z_n) \tag{33}$$

in der komplexen Ebene dar. Wenn wir diese noch in zwei Teilabbildungen I und II zerlegen, gewinnen wir dadurch eine relativ einfache geometrische Deutung

Abbildung I: $\zeta_n = z_n\, e^{2(p+jq)/g}$ (für $n \geq 1$)

Abbildung II: $z_{n+1} = \frac{A\,\zeta^*_n + B}{C\,\zeta^*_n + D}$ (für alle n) ;

(damit Abbildung I auch für n = 0 gültig wird, kann man $z_o = (h_{1,0}/h_{2,0})\ e^{-(p+jq)/g}$ ansetzen anstatt $z_o = h_{1,0}/h_{2,0}$).

Die Abbildung I stellt eine Drehung um den Nullpunkt mit dem Winkelbetrag 2q/g und eine Dehnung um den Faktor $e^{2p/g}$ dar. Die zweite Abbildung ist auch von einfacher Natur, wenn sie auch nicht so leicht überschaubar wie die erste ist. Es bestehen nämlich unter den vier Elementen A, B, C, D der Matrix

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \frac{1}{c(+)+c(-)} \begin{bmatrix} c(-)+c^*(+) & c(-)-c^*(-) \\ c(+)-c^*(+) & c(+)+c^*(-) \end{bmatrix}$$

(aus Gl. (30)) folgende Beziehungen:

$$\frac{A}{C} = -\left(\frac{D}{C}\right)^* \tag{34}$$

$$-\frac{AD-BC}{C^2} = -\frac{p^2+\delta^2+q^2-\delta^2}{-(q+\delta)^2} = \frac{p^2+q^2}{(q+\delta)^2} \tag{35}$$

reell und positiv.

Andererseits kann die Abbildung II umgeformt werden:

$$z_{n+1} = \frac{A}{C} - \frac{AD-BC}{C} \cdot \frac{1}{C\zeta_n^* + D}$$

$$= \frac{A}{C} - \frac{AD-BC}{C^2} \cdot \frac{1}{\zeta_n^* + \frac{D}{C}}$$

mit der Beziehung (34)

$$z_{n+1} = \frac{A}{C} - \frac{AD-BC}{C^2} \cdot \frac{1}{(\zeta_n - \frac{A}{C})^*} \cdot$$

Es gilt also mit Gl. (35)

$$\left(z_{n+1} - \frac{A}{C}\right)\left(\zeta_n - \frac{A}{C}\right)^* = -\frac{AD - BC}{C^2} = R^2 \ .$$

Die Abbildung II stellt also eine Inversion an einem Kreise dar, dessen Mittelpunkt durch A/C und dessen Radiusquadrat (R^2) durch $-(AD - BC)/C^2$ gegeben ist, also dem Kreis

$$z = \frac{Az^* + B}{Cz^* + D} \ . \tag{36}$$

Diesen Kreis wollen wir im folgenden als Bezugskreis bezeichnen.

Vor der Untersuchung über die Konvergenz von $z_n = h_{1,n}/h_{2,n}$ müssen einige Eigenschaften des Bezugskreises zusammengestellt und diskutiert werden.

Wir gehen aus von den schon gewonnenen Gleichungen:

$$p^2 - q^2 = (s+\sigma)^2 - \delta^2 + \frac{1}{{}^{\tau}A^{\tau}B} \tag{17a}$$

$$pq = (s+\sigma)\delta \tag{17b}$$

und

$$\begin{aligned} c(+) &= (p+jq) + (j\delta+s+\sigma) \\ c(-) &= (p+jq) - (j\delta+s+\sigma) \ . \end{aligned} \tag{19}$$

Mit Gl. (17b) wird das System (19) umgeformt in

$$\begin{aligned} c(+) &= (q+\delta)(p+j\delta) \,/\, \delta \\ c(-) &= -(q-\delta)(p-j\delta) \,/\, \delta \ ; \end{aligned} \tag{37}$$

es folgt

$$c(+)\,c(-) \;=\; c^*(+)\,c^*(-) \;=\; -(q^2-\delta^2)(p^2+\delta^2)\,/\,\delta^2 \,. \qquad (38)$$

Aus den Gleichungen (17a und b) folgt nun

$$\frac{1}{\tau_{A^T B}} \;=\; p^2 - q^2 - \frac{p^2 q^2}{\delta^2} + \delta^2 \;=\; -(q^2-\delta^2)(p^2+\delta^2)\,/\,\delta^2 \,.$$

Es ist also mit Gl. (38)

$$\frac{1}{\tau_{A^T B}} \;=\; c(+)\,c(-) \;=\; c^*(+)\,c^*(-) \;=\; -(q^2-\delta^2)(p^2+\delta^2)\,/\,\delta^2 \,; \qquad (39)$$

hier ersieht man, daß die Beziehung

$$q^2 - \delta^2 \;<\; 0 \qquad (40)$$

immer gilt.

Da

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \;=\; \frac{1}{c(+)+c(-)} \begin{bmatrix} c(-)+c^*(+) & c(-)-c^*(-) \\ c(+)-c^*(+) & c(+)+c^*(-) \end{bmatrix}$$

(aus Gl. (30)) ist, können wir den Bezugskreis

$$z \;=\; \frac{Az^* + B}{Cz^* + D} \qquad (36)$$

auch, wie folgt, schreiben

$$z \;=\; \frac{\big(c(-)+c^*(+)\big)\,z^* + \big(c(-)-c^*(-)\big)}{\big(c(+)-c^*(+)\big)\,z^* + \big(c(+)+c^*(-)\big)} \,.$$

Eine bemerkenswerte Aussage über diesen Kreis ist: Der Punkt

$$z \;=\; \frac{Pc(-)+1}{Pc(+)-1} \qquad (41)$$

mit reellen P liegt auf diesem Kreis. Es ist nämlich

$$\frac{Az^* + B}{Cz^* + D} = \frac{\left(c(-) + c^*(+)\right)\frac{Pc^*(-)+1}{Pc^*(+)-1} + \left(c(-) - c^*(-)\right)}{\left(c(+) - c^*(+)\right)\frac{Pc^*(-)+1}{Pc^*(+)-1} + \left(c(+) + c^*(-)\right)}$$

$$= \frac{\left(c(-) + c^*(+)\right)\left(Pc^*(-)+1\right) + \left(c(-) - c^*(-)\right)\left(Pc^*(+)-1\right)}{\left(c(+) - c^*(+)\right)\left(Pc^*(-)+1\right) + \left(c(+) + c^*(-)\right)\left(Pc^*(+)-1\right)}$$

$$= \frac{Pc(-)c^*(-) + c^*(+) + Pc(-)c^*(+) + c^*(-)}{Pc(+)c^*(-) - c^*(+) + Pc(+)c^*(+) - c^*(-)}$$

$$= \frac{\left(Pc(-)+1\right)\left(c^*(-) + c^*(+)\right)}{\left(Pc(+)-1\right)\left(c^*(-) + c^*(+)\right)} = \frac{Pc(-)+1}{Pc(+)-1} = z$$

Aus der Aussage mit Gl. (41) kann eine Reihe interessanter Ergebnisse gefolgert werden (z.B. aus $P = \tau_B \cdot p_A/p_B$ folgt $z = h_{1,0}/h_{2,0}$). Wichtig ist für uns, daß

$$z = -1 \qquad (42)$$

(aus P = 0) auf dem Bezugskreis liegt.

Die sonstigen Eigenschaften des Kreises, die für die zeichnerische Darstellung von Bedeutung sind, seien nun erwähnt: Der Punkt z = 0 wird nicht von dem Kreis eingeschlossen, da

$$\left|\frac{A}{C}\right|^2 - R^2 = \frac{p^2+\delta^2}{(q+\delta)^2} - \frac{p^2+q^2}{(q+\delta)^2} = -\frac{q^2-\delta^2}{(q+\delta)^2} > 0$$

ist (aus Gl. (40)). Zusammen mit der Aussage bezüglich Gl. (42) ergibt sich, daß der Mittelpunkt

$$\frac{A}{C} = \frac{c(-) + c^*(+)}{c(+) - c^*(+)} = \frac{-\delta - jp}{q+\delta}$$

nur links von der Geraden Re(z) = - 1/2 liegen kann (s. Abb. 5). Die Lage von A/C für verschiedene Kombinationen von q und δ wird durch Abb. 5 verdeutlicht.

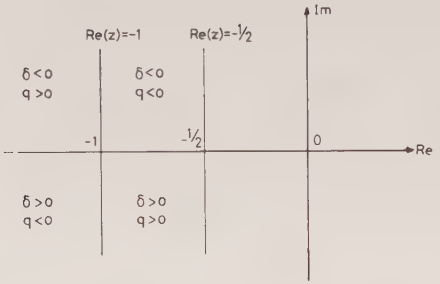


Abb. 5: Der Mittelpunkt des Bezugskreises A/C = (-δ-jp)/(q+δ) liegt in dem Bereich, in dem die q,δ angegeben sind

Wir haben die Abbildung M in der komplexen Ebene in zwei Teilabbildungen

$$\text{I} \qquad \zeta = z\,E \qquad \text{mit} \quad E = e^{2(p+jq)/g}$$

$$\text{II} \qquad w = \frac{A\zeta^* + B}{C\zeta^* + D} \qquad \text{(Inversion)}$$

zerlegt. Nun grenzen wir einen abgeschlossenen Bereich in der komplexen Ebene ab, und zwar einen Kreis-I (s. Abb. 6) mit dem Mittelpunkt $\frac{A}{C} / E$ und dem Radius $R\,e^{-p/g}$.

Dieser Kreis-I $(\frac{A}{C} / E,\ R\,e^{-p/g})$ kann vom Bezugskreis-O $(\frac{A}{C}, R)$ nicht eingeschlossen werden (s. Abb. 6). Es ist nämlich

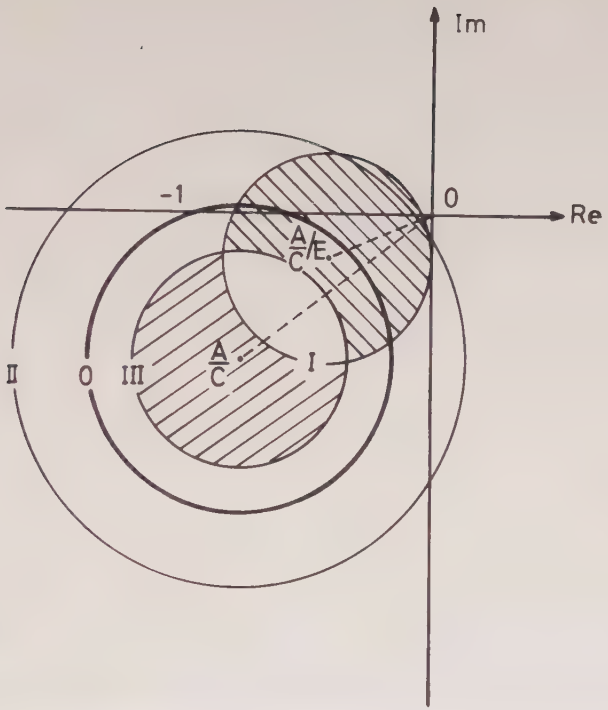


Abb. 6: Darstellung der mathematischen Abbildung M der komplexen Ebene. Der abgeschlossene Bereich von Kreis-I ist Dehnungsbereich. Die schraffierten Flächen sind die Durchschnitte des Dehnungsbereiches mit seinem Bild und des Zusammenziehungsgebietes mit seinem Bild

$$\left|\frac{A}{C} - \frac{A}{C}/E\right| = \left|\frac{A}{C} - \frac{A}{C}\,e^{-2(p+jq)/g}\right|$$

$$= \left|\frac{A}{C}\right| \sqrt{1 - 2e^{-2p/g}\cos 2q/g + e^{-4p/g}}$$

$$\geq \left|\frac{A}{C}\right| \sqrt{1 - 2e^{-2p/g} + e^{-4p/g}}$$

$$= \left|\frac{A}{C}\right| (1 - e^{-2p/g})$$

$$\geq R\,(1 - e^{-2p/g})$$

$$= R - R\,e^{-2p/g}$$

$$\geq R - R\,e^{-p/g}\,.$$

Wir wenden die Abbildung I

$$\zeta = z\,E \qquad \text{mit} \quad E = e^{2(p+jq)/g}$$

auf den Bereich des Kreises-I an. Als Bild entsteht der abgeschlossene Bereich Kreis-II $(\frac{A}{C},\ R\,e^{p/g})$ (s. Abb. 6). Wir wenden nun die Abbildung II

$$w = \frac{A\zeta^* + B}{C\zeta^* + D} \qquad \text{(Inversion)}$$

auf den Bereich des Kreises-II an. Der Bildbereich besteht aus dem Gebiet außerhalb des Kreises-III $(\frac{A}{C},\ R\,e^{-p/g})$ und dessen Rand. Kreis-I und Kreis-III haben den gleichen Radius $R\,e^{-p/g}$. Der abgeschlossene Bereich von Kreis-I ist also ein "Dehnungsbereich". D.h., der Abstand von zwei beliebigen Punkten aus diesem Bereich wird durch die Abbildung M (I und II) vergrößert, genauer

$$|M(x) - M(y)| \geq |x - y| \qquad x,y \text{ aus dem Bereich von Kreis-I}\,.$$

Für endliches g besitzt dieser Dehnungsbereich mit seinem Bild einen echten Durchschnitt (s. schraffierte Fläche außerhalb des Kreises III in Abb. 6). In diesem Durchschnitt kann ein Punkt Q_D mit der Eigenschaft $Q_D = M(Q_D)$, d.h. ein Fixpunkt, liegen.

Das an den Dehnungsbereich angrenzende übrige Gebiet ist ein "Zusammenziehungsgebiet". Da es für endliche g und $p \neq 0$ mit seinem Bildgebiet auch einen echten Durchschnitt bildet

(s. schraffierte Fläche innerhalb des Kreises-III in Abb. 6), ist eben in diesem ein anderer Fixpunkt Q_Z zu suchen, natürlich nur, wenn er existiert.

Es existieren aber zwei Fixpunkte von der Abbildung M in der komplexen Ebene. Dazu gehen wir aus von der Gleichung

$$Q = M(Q) = \frac{A E^* Q^* + B}{C E^* Q^* + D}$$

also

$$\left(Q - \frac{A}{C}\right)\left(Q^* E^* - \frac{A^*}{C^*}\right) = R^2 ,$$

d.h.

$$Q Q^* E^* - Q \frac{A^*}{C^*} - Q^* \frac{A}{C} E^* + \rho^2 - R^2 = 0 \qquad (43)$$

mit

$$\rho^2 = \frac{AA^*}{CC^*} .$$

Trennen wir Real- und Imaginärteil von Gl. (43), so bekommen wir zwei Gleichungen, die je einen Kreis darstellen

$$QQ^*(E^*+E) - Q\frac{A^*}{C^*}(1+E) - Q^*\frac{A}{C}(1+E^*) + 2(\rho^2-R^2) = 0 \qquad (44)$$

$$QQ^*(E^*-E) - Q\frac{A^*}{C^*}(1-E) + Q^*\frac{A}{C}(1-E^*) = 0 . \qquad (45)$$

Der eine Kreis (Gl. (45)) geht durch die Punkte 0, $\frac{A}{C}$ und $\frac{A}{C} / E$, während der andere (Gl. (44)) einen der beiden Punkte 0 und $\frac{A}{C}$ einschließt. Diese beiden Kreise können nicht gleichzeitig zu Geraden entartet sein ($E = e^{2(p+jq)/g} \neq 0$). Damit muß es zwei Schnittpunkte geben, die durch die Betrachtung der Entfernung zu $\frac{A}{C}$ eindeutig als Q_D oder Q_Z bestimmt werden können (da Q_D außerhalb und Q_Z innerhalb des Kreises-III liegen müssen (vgl. Abb. 6)).

Auf diesen analytischen Weg gehen wir hier nicht ein (s. Anhang). Wir begnügen uns mit einer geometrischen Betrachtung, die zum gleichen Ergebnis führt.

Die Punkte Q_D und Q_Z müssen auf der Geraden liegen, die aus den Gln (44) und (45) hergeleitet wird:

$$Q\frac{A^*}{C^*}E(1-E^*) - Q^*\frac{A}{C}E^*(1-E) + (\rho^2-R^2)(E^*-E) = 0 \ . \qquad (46)$$

Andererseits kann in Analogie zu Gl. (45) der Kreis, der durch die Punkte 0, $\frac{A}{C}$ und $\frac{A}{C}E$ geht, dargestellt werden als:

$$QQ^*\left(\frac{1}{E^*}-\frac{1}{E}\right) - Q\frac{A^*}{C^*}\left(1-\frac{1}{E}\right) + Q^*\frac{A}{C}\left(1-\frac{1}{E^*}\right) = 0 \ . \qquad (47)$$

Sicherlich hat dieser Kreis Schnittpunkte mit dem Bezugskreis

$$QQ^* - Q\frac{A^*}{C^*} - Q^*\frac{A}{C} + \rho^2 - R^2 = 0 \ , \qquad (48)$$

da dieser den Punkt $\frac{A}{C}$ als Mittelpunkt und den Radius $R < \rho$ hat. Für die Verbindungslinie der Schnittpunkte von Gln (47) und (48) ergibt sich die Gleichung

$$Q\frac{A^*}{C^*}\left(1-\frac{1}{E^*}\right) - Q^*\frac{A}{C}\left(1-\frac{1}{E}\right) + (\rho^2-R^2)\left(\frac{1}{E^*}-\frac{1}{E}\right) = 0 \ . \qquad (49)$$

Gl. (49) unterscheidet sich von der Gl. (46) aber nur durch den Faktor $-EE^*$. Beide stellen also die gleiche Gerade dar.

Wie Abb. 7 zeigt, gehen die Kreise IV und V von Gl. (45) und Gl. (47) durch die Punkte 0, $\frac{A}{C}$ und $\frac{A}{C}/E$ bzw. $\frac{A}{C}E$. Der Bezugskreis-O mit dem Mittelpunkt an $\frac{A}{C}$ und dem Radius $R < \rho$ schneidet Kreis-V in H und K, und zwar ein Punkt innerhalb, der andere außerhalb des Kreises IV. Es ist evident, daß die Gerade HK

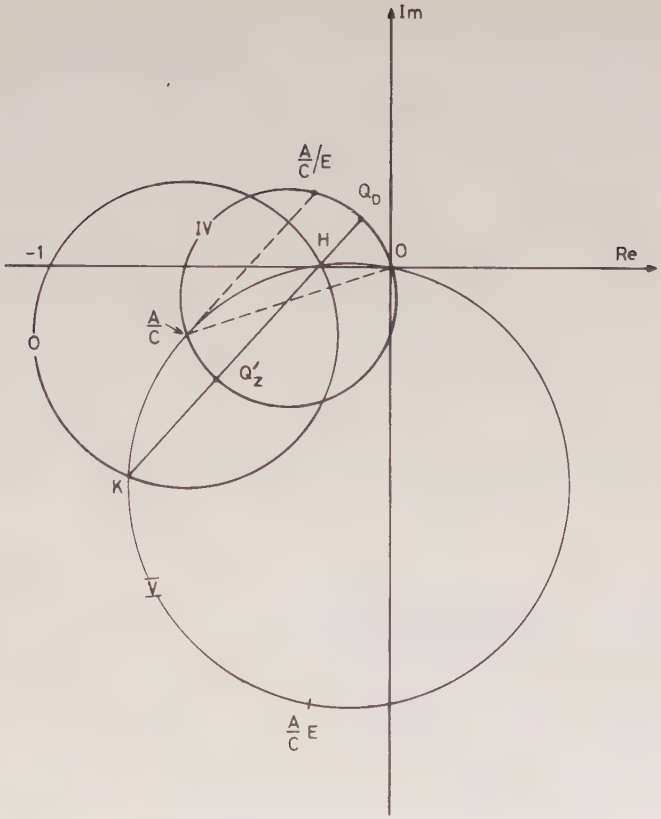


Abb. 7: Zeichnerische Darstellung zur Bestimmung der Lage von den Fixpunkten Q_D und Q_Z der mathematischen Abbildung M

(Gl. (49) oder (46)) mit dem Kreis-IV Schnittpunkte haben muß, und zwar einen innerhalb, den anderen außerhalb des Bezugskreises-O. Der außerhalb liegende Punkt kann eindeutig dem schon erwähnten Q_D (Fixpunkt im Dehnungsbereich) zugeordnet werden (vgl. Abb. 6). Ob es sich nun bei dem anderen Punkt Q'_Z um Q_Z (Fixpunkt im Zusammenziehungsgebiet) handelt, muß erst gezeigt werden.

Dazu bilden wir die Gleichung

$$Q\frac{A^*}{C^*}\left(1-\frac{1}{E^*}\right)-Q^*\frac{A}{C}\left(1-\frac{1}{E}\right)+\rho^2\left(\frac{1}{E^*}-\frac{1}{E}\right) = 0 \qquad (50)$$

mit

$$\rho^2 = \frac{AA^*}{CC^*} .$$

Die Gl. (50) ist eine Gerade, die durch die Punkte $\frac{A}{C}$ und $\frac{A}{C}/E$ geht (s. Abb. 7). Im Vergleich mit Gl. (49) sieht man sofort, daß die Gerade $\left(\frac{A}{C}, \frac{A}{C}/E\right)$ parallel zu der Geraden $\left(Q_Z', Q_D\right)$ verläuft. Da diese vier Punkte $\frac{A}{C}$, $\frac{A}{C}/E$, Q_Z' und Q_D alle auf dem Kreis-IV liegen, gilt aus elementar-geometrischem Grunde

$$\left|\frac{A}{C}-Q_Z'\right| = \left|\frac{A}{C}/E - Q_D\right| .$$

Es folgt (vgl. Anhang, Gl. (50a))

$$\left|\frac{A}{C}-Q_Z'\right| < R\,e^{-p/g} ,$$

da für Q_D

$$\left|\frac{A}{C}/E - Q_D\right| < R\,e^{-p/g}$$

gilt. Es handelt sich hier tatsächlich um den Punkt Q_Z

$$Q_Z' = Q_Z .$$

Die geometrische Ermittelung von Q_D und Q_Z für den Fall $p = 0$ und $2q/g \neq 2k\pi$ $(k = 1,2...)$ zeigt Abb. 8. Q_D bzw. Q_Z liegt außer- bzw. innerhalb des Bezugskreises-0.

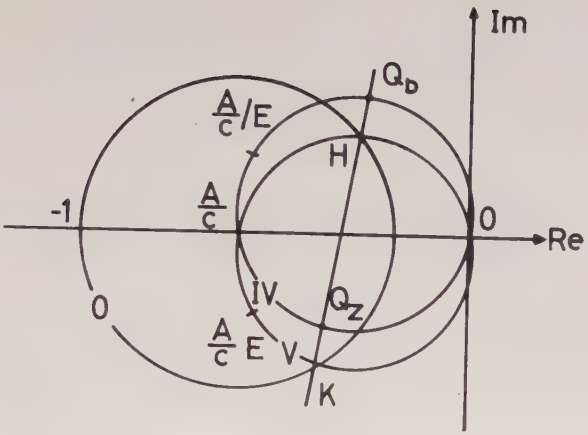


Abb. 8: Bestimmung von den Fixpunkten der mathematischen Abbildung M für den Fall $p = 0$, $2q/g \neq 2k\pi$

3. Konvergenz durch die rekursive Abbildung

Zur Untersuchung der Konvergenz der rekursiven Abbildung M wählen wir außer dem Punkt z drei weitere aus der komplexen Ebene, nämlich

$$z \qquad Q_D \qquad \infty \qquad Q_Z \ .$$

Führen wir nun die Abbildung M durch, so ergeben sich als Bildpunkte

$$M(z) \qquad Q_D \qquad A/C \qquad Q_Z \ .$$

Das Doppelverhältnis bleibt einer linearen Abbildung gegenüber invariant. In unserem Fall gilt wegen der Inversion

$$\frac{Q_Z - M(z)}{Q_D - M(z)} : \frac{Q_Z - A/C}{Q_D - A/C} = \left(\frac{Q_Z - z}{Q_D - z} : \frac{Q_Z - \infty}{Q_D - \infty} \right)^*$$

bzw.

$$\frac{Q_Z - M(z)}{Q_D - M(z)} = \left(\frac{Q_Z - z}{Q_D - z}\right)^* \cdot \frac{Q_Z - A/C}{Q_D - A/C} \; ;$$

es folgt

$$\left|\frac{Q_Z - M(z)}{Q_D - M(z)}\right| = \left|\frac{Q_Z - z}{Q_D - z}\right| \cdot \left|\frac{Q_Z - A/C}{Q_D - A/C}\right| . \qquad (51)$$

Da Q_Z innerhalb des Kreises-III bzw. Q_D außerhalb des Kreises-O liegt und deren Mittelpunkte gerade A/C sind (s. Abb. 6), gilt

$$|Q_Z - A/C| < R\, e^{-p/g} < R < |Q_D - A/C|$$

für $p \neq 0$, g endlich (vgl. Anhang, Gl. (50a)). Es folgt

$$\left|\frac{Q_Z - A/C}{Q_D - A/C}\right| < e^{-p/g} .$$

Nunmehr kann Gl. (51) zur folgenden Beziehung überführt werden

$$\left|\frac{Q_Z - M(z)}{Q_D - M(z)}\right| < \left|\frac{Q_Z - z}{Q_D - z}\right| \cdot e^{-p/g} . \qquad (52)$$

Mit n-maliger Anwendung der Abbildung M gilt

$$\left|\frac{Q_Z - M^n(z)}{Q_D - M^n(z)}\right| < \left|\frac{Q_Z - M^{n-1}(z)}{Q_D - M^{n-1}(z)}\right| \cdot e^{-p/g}$$

$$< \left|\frac{Q_Z - z}{Q_D - z}\right| \cdot e^{-np/g} . \qquad (53)$$

Es folgt

$$\lim_{n\to\infty} \left| \frac{Q_Z - M^n(z)}{Q_D - M^n(z)} \right| = 0 \qquad \text{für } p \neq 0,\ g \text{ endlich} ,$$

d.h.
$$\lim_{n\to\infty} M^n(z) = Q_Z .$$

Dies ist eine wichtige Aussage. Ihretwegen mußten die vorangegangenen Betrachtungen durchgeführt werden.

Es ist für uns von großem Interesse, daß die $z_n = M^n(z_o)$ auch rasch konvergieren. Abgesehen von dem Faktor

$$\left| \frac{Q_Z - z}{Q_D - z} \right|$$

gibt die Beziehung (53) eine geschätzte obere Grenze $e^{-(n/g)p}$ an. Es hängt von p ab (da $n/g = t$ die Zeit ist), wie rasch z_n konvergiert. Da es sich um die obere Grenze handelt, konvergiert z_n in vielen Fällen viel rascher. Für den Fall $p = 0$, $2q/g \neq 2k\pi$ ist nach Abb. 8 (s. auch Anhang, Gl. (50a))

$$\left| \frac{Q_Z - A/C}{Q_D - A/C} \right| < 1 .$$

Die Konvergenz von z_n ist auch gesichert.

Wenn nun g so gewählt wird, daß $2q/g = 2k\pi$ ($k = 1,2\ldots$) ergibt, dann oszillieren die z_n's zwischen zwei Werten

$$z_1 = z_3 = z_5 = \ldots$$
$$z_2 = z_4 = z_6 = \ldots .$$

Sobald aber g sich nur minimal ändert, also $2q/g = 2k\pi \pm \Delta$, dann konvergiert z_n, wenn auch langsam.

Wir können den Fall als eine Art von Singularität betrach-

ten, falls $2q/g = 2k\pi$ tatsächlich auftreten sollte.

4. Exponentieller Abfall der Spin-Echo-Meßkurve

Wir haben festgestellt

$$\lim_{n\to\infty} \frac{h_{1,n}}{h_{2,n}} = \lim_{n\to\infty} z_n = Q_Z(g) \ .$$

Gehen wir zur (k_1,k_2)-Rekursionsformel über, gilt nach Gl. (27)

$$\lim_{n\to\infty} \frac{k_{1,n}}{k_{2,n}} = \frac{1+\tau_B c(+)}{1-\tau_B c(-)} \lim_{n\to\infty} \frac{h_{1,n}}{h_{2,n}} = \frac{1+\tau_B c(+)}{1-\tau_B c(-)} \cdot Q_Z(g) \ .$$

Da $Q_Z(g)$ im Bezugskreis liegt, gilt

$$Q_Z(g) \neq 0 \qquad \text{und beschränkt} \qquad \left(Q_Z(g) \neq \infty\right) .$$

D.h.

$$k_{1,n} \neq 0 \qquad \text{und} \qquad k_{2,n} \neq 0 \tag{54}$$

für großes n. Wegen dieser Eigenschaft von Gln (54) können wir anstatt $k_{1,n}$ und $k_{2,n}$ zwei neue Konstanten A_n und $e^{(p_n+jq_n)}$ einführen. Es möge gelten

$$\begin{aligned} k_{1,n} &= A_n e^{(p_n+jq_n)} \\ k_{2,n} &= A_n e^{-(p_n+jq_n)} \end{aligned} \tag{55}$$

Hieraus ist zu entnehmen

$$\begin{aligned} A_n &= \pm\sqrt{k_{1,n}\, k_{2,n}} \\ e^{(p_n+jq_n)} &= \sqrt{k_{1,n}/k_{2,n}} \end{aligned} \ .$$

Für die beiden Wurzelausdrücke nehmen wir jeweils ihren Hauptwert als Ergebnis an; hierfür muß dann das Vorzeichen von A_n durch Gln (55) festgelegt werden.

Nunmehr gilt für $M_{\Sigma,n}$ aus Gl. (26b)

$$M_{\Sigma,n} = M_o\, e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)(2n-1)/2g}\, e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\vartheta} \cdot \Phi(\vartheta) A_n \cosh\left((p+jq)\vartheta + p_n + jq_n\right) \qquad (56)$$

für $\vartheta = 0 \rightarrow 1/g$.

Zum Zeitpunkt des π-Pulses gilt

$$M^*_{\Sigma,n}\Big|_{\vartheta=1/g} = M_{\Sigma,n+1}\Big|_{\vartheta=0} .$$

D.i.

$$A_{n+1} \cosh\left(p_{n+1} + jq_{n+1}\right) = \Phi^*(1/g)\, A^*_n \cosh\left(\frac{p-jq}{g} + p_n - jq_n\right) .$$

Es folgt

$$|A_{n+1}| = |A_n| \sqrt{\frac{\cosh^2\left(\frac{p}{g} + p_n\right) - \sin^2\left(\frac{q}{g} + q_n\right)}{\cosh^2 p_{n+1} - \sin^2 q_{n+1}}} . \qquad (57)$$

Dies ist die Rekursionsformel für $|A_n|$.

Da

$$\lim_{n\to\infty} e^{p_n + jq_n} = \sqrt{\frac{1+\tau_B c(+)}{1-\tau_B c(-)} \cdot Q_Z(g)} = e^{p_\infty + jq_\infty} \qquad (58)$$

($e^{p_\infty + jq_\infty}$ als Hauptwert von dem Wurzelausdruck) gilt, kann man für genügend großes n schreiben

$$p_n + jq_n = p_\infty + jq_\infty . \tag{58a}$$

Es folgt

$$|A_{n+1}| = |A_n| \sqrt{\frac{\cosh^2\left(\frac{p}{g} + p_\infty\right) - \sin^2\left(\frac{q}{g} + q_\infty\right)}{\cosh^2 p_\infty - \sin^2 q_\infty}} .$$

Mit der Abkürzung K für den Wurzel-Ausdruck

$$K = \sqrt{\frac{\cosh^2\left(\frac{p}{g} + p_\infty\right) - \sin^2\left(\frac{q}{g} + q_\infty\right)}{\cosh^2 p_\infty - \sin^2 q_\infty}} \tag{59}$$

gilt

$$|A_{n+\mu}| = |A_n| \, K^\mu . \tag{60}$$

Andererseits kann man den Zeitpunkt, an dem das Echo das Maximum erreicht, genähert als $\vartheta = 1/2g$ (Pulsabstandmittel) angeben. Es folgt aus Gl. (56)

$$M_{\Sigma,n} = M_o \, e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\, n/g} \cdot \Phi(1/2g)\, A_n \cdot \cosh\left(\frac{p+jq}{2g} + p_n + jq_n\right) .$$

Das gemessene Echo-Maximum ist bei Dioden-Detektion proportional $|M_{\Sigma,n}|$ mit

$$|M_{\Sigma,n}| = M_o \, e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\, n/g} \, |A_n| \sqrt{\cosh^2\left(\frac{p}{2g} + p_n\right) - \sin^2\left(\frac{q}{2g} + q_n\right)} .$$

Für genügend großes n gilt mit Gln (58a) und (60)

$$|M_{\Sigma,n+\mu}| = M_o\, e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\, n/g}\, |A_n|$$

$$\cdot \sqrt{\cosh^2\left(\frac{p}{2g} + p_\infty\right) - \sin^2\left(\frac{q}{2g} + q_\infty\right)} \cdot e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\, \mu/g}\, K^\mu$$

bzw.

$$|M_{\Sigma,n+\mu}| \propto e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\, \mu/g}\, K^\mu \,. \qquad (61)$$

Wenn wir μ/g zur kontinuierlichen Zeitvariablen machen

$$\frac{\mu}{g} = t \quad , \quad \mu = gt \,,$$

gilt nach der Zeit n/g für die Spin-Echo-Meßkurve

$$\begin{aligned} F(t) &\propto e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\, t}\, (K)^{gt} \\ &= e^{-(1/T_m + 1/\tau_m)\, t}\, e^{(\ln K) gt} \\ &= e^{-(1/T_m + 1/\tau_m - g \ln K)\, t} \end{aligned} \qquad (62)$$

mit

$$g \ln K = \frac{g}{2} \ln \frac{\cosh^2\left(\frac{p}{g} + p_\infty\right) - \sin^2\left(\frac{q}{g} + q_\infty\right)}{\cosh^2 p_\infty - \sin^2 q_\infty} \,. \qquad (63)$$

5. Diskussion

Die vorangegangene Untersuchung hat gezeigt, daß die Meßkurve nach anfänglicher, durch die Abbildungstheorie exakt bestimmbarer "Unregelmäßigkeit" exponentiell abfallend verläuft.

Das Reziproke der Relaxationszeit T_2' ist

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_m} + \frac{1}{\tau_m} - \frac{g}{2} \ln \frac{\cosh^2\left(\frac{p}{g} + p_\infty\right) - \sin^2\left(\frac{q}{g} + q_\infty\right)}{\cosh^2 p_\infty - \sin^2 q_\infty}$$

$$= \frac{1}{T_m} + \frac{1}{\tau_m} - g \ln \left| \frac{\cosh\left(\frac{p+jq}{g} + p_\infty + jq_\infty\right)}{\cosh\left(p_\infty + jq_\infty\right)} \right| \qquad (64)$$

mit

$$e^{p_\infty + jq_\infty} = \sqrt{\frac{1 + \tau_B c(+)}{1 - \tau_B c(-)}}\, Q_Z \qquad (58)$$

Der analytische Ausdruck für Q_Z ist dem Anhang zu entnehmen (Gl. (64a)).

Eine rasche Konvergenz der reskursiven Abbildung muß vorausgesetzt werden, damit T_2' aus dem Rest der Meßkurve noch zu ermitteln ist. Diese Voraussetzung ist meistens erfüllt. Gehen wir von Gln (17a, 17b und 40) aus, so ist

$$(s+\sigma)^2 \leq p^2 < (s+\sigma)^2 + \frac{1}{\tau_A \tau_B} \qquad (65)$$

Für den Fall $\delta^2 < 1/\tau_A\tau_B$ gilt sogar

$$(s+\sigma)^2 - \delta^2 + \frac{1}{\tau_A \tau_B} \leq p^2 < (s+\sigma)^2 + \frac{1}{\tau_A \tau_B} \qquad (66)$$

Bei schnellem Austausch $\delta^2 \ll 1/\tau_A\tau_B$ folgt aus Gl. (66)

$$p^2 \approx (s+\sigma)^2 + \frac{1}{\tau_A \tau_B} > \frac{1}{\tau_A \tau_B} .$$

In diesem Fall ist p sehr groß. Nach Gl. (53) ist also die rasche Konvergenz sofort ersichtlich.

Im allgemeinen legt Gl. (65) bzw. (66) die untere Grenze

für p^2 fest

$$p^2 \geq (s+\sigma)^2 \quad (> 0)$$

bzw.

$$p^2 \geq (s+\sigma)^2 - \delta^2 + \frac{1}{\tau_A \tau_B} \quad \text{für} \quad \delta^2 < \frac{1}{\tau_A \tau_B} .$$

Damit kann nach Gl. (53) die rasche Konvergenz auch hier als gesichert betrachtet werden. Wenn die Pulsrate g günstig gewählt wird, kann die rasche Konvergenz aber auch für $p = 0$ (langsamer Austausch und $s+\sigma = 0$) eintreten, wie wir schon am Ende des Abschnitts III,3 gezeigt haben.

Der exponentielle Abfall der Meßkurve wurde schon früher von ALLERHAND und GUTOWSKY [10] durch ihr Computer-Experiment festgestellt. Sie errechneten die Meßkurve von Puls zu Puls und bestimmten daraus die Relaxationszeit. Wir sind hingegen in der Lage, die Relaxationszeit aus Gl. (64) direkt zu ermitteln. Die völlige Übereinstimmung der Werte von T_2' aus diesen prinzipiell verschiedenen Methoden ist bestätigt.

Aus der (Teil-)Abbildung I

$$\zeta = z\, e^{2(p+jq)/g}$$

ist die Drehung um den Nullpunkt mit dem Winkelbetrag $2q/g$ ersichtlich. Es ist also eine Art von periodischer Wiederholung in der $T_2' = T_2'(1/g)$ - Auftragung zu erwarten. Abb. 9 zeigt die Auftragung $\log(T_{2A}/T_2')$ vs $(|q|/g)$. Unsere Berechnungen ergeben: Solange $q \neq 0$ bleibt, ist diese Art von periodischer Wiederholung immer vorhanden. In Abb. 9 ist die periodische Wiederholung

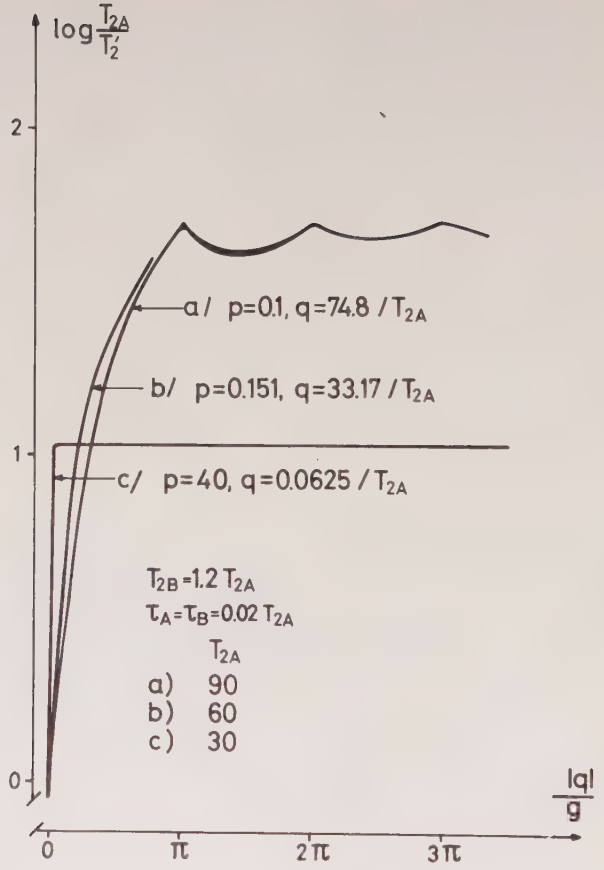


Abb. 9: Theoretische Kurven
T_{2A}/T_2' als Funktion von $|q|/g$ (T_{2A} = 1 sec)

für großes p allerdings nicht mehr zu erkennen (Kurve c). Die starke Zunahme von T_2' geschieht immer für

$$|q|/g \leq \pi \ . \qquad (67)$$

Allgemein kann gesagt werden: Wenn $\delta^2 \gg 1/\tau_A\tau_B$ ist, wird diese "Schwingungserscheinung" zu beobachten sein (g darf jedoch nicht

zu klein werden), was den Fällen 1 und 2 der McCONNELL-Gln (5) und (6) entspricht (s. Abschnitt I). Den Fällen 3 und 4 der gleichen Gln entspricht ein großes p, was man mit der Beziehung $\delta^2 \ll 1/\tau_A\tau_B$ charakterisieren kann.

Wir haben aus den vom Computer errechneten T_2'-Werten folgendes festgestellt: Für gegebene chemische Systeme mit festen T_{2A}, T_{2B}, τ_A und τ_B, aber verschiedenen δ ist der Wert von T_2' für großes g ($g \to \infty$) immer der gleiche.

Abb. 10 zeigt ein typisches Beispiel für T_{2A} = 1 sec, T_{2B}

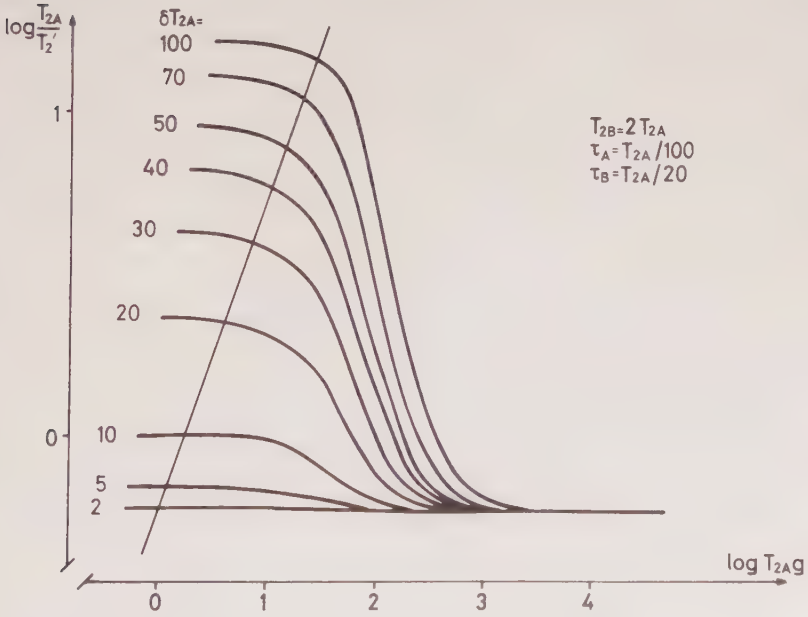


Abb. 10: Theoretische Kurven $\log T_{2A}/T_2'$ als Funktion von $\log T_{2A}\, g$ (T_{2A} = 1 sec). Links von der Geraden sind T_2' experimentell nicht erfaßbar

= 2 sec, $\tau_A = 10^{-2}$ sec und $\tau_B = 5 \cdot 10^{-2}$ sec. Die Kurven laufen für große g zusammen. Bei abnehmendem δ verschiebt sich die Kurve nach innen (nach links und unten), so daß die Kurve für $\delta = 2$ ganz flach verläuft. Es ist deswegen anzunehmen, daß sich für $\delta = 0$ eine Gerade ergibt, die die Werte aller Kurven in Abb. 10 für $g \to \infty$ darstellt.

Dies können wir, wie folgt, verstehen: Innerhalb der Zeit 1/g nach dem π-Puls werden die Magnetisierungen M_A und M_B wegen der chemischen Verschiebung (Glieder $-j\delta M_A$ und $j\delta M_B$ im Gl.-System (11)) um den Winkel $2\delta/g$ auseinander gedreht (durch den chemischen Austausch wird der Betrag etwas kleiner). Erhöht man die Pulsrate g, so ist der Winkelbetrag $2\delta/g$ verkleinert. Für großes g ($g \to \infty$) ergibt sich schließlich, daß der Einfluß der chemischen Verschiebung in der Spin-Echo - Meßkurve völlig ausgeschaltet wird. Nunmehr lautet das Gl.-System für großes g ($g \to \infty$):

$$\begin{aligned} \frac{d'}{dt} M_A &= -\frac{1}{T_{2A}} M_A - \frac{1}{\tau_A} M_A + \frac{1}{\tau_B} M_B \\ \frac{d'}{dt} M_B &= -\frac{1}{T_{2B}} M_B + \frac{1}{\tau_A} M_A - \frac{1}{\tau_B} M_B \end{aligned} \qquad (68)$$

Hieraus ergibt sich eine lange und eine kurze Relaxationszeit $T'_{2\ell}$ und T'_{2k}

$$\frac{1}{T'_{2k,2\ell}} = \frac{1}{2}\left((\alpha+\beta) \pm \sqrt{(\alpha+\beta)^2 - 4(\alpha\beta - 1/\tau_A\tau_B)}\right) \qquad (69)$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B} ,$$

oder in der Notation von Gln (12) und (13)

$$\frac{1}{T'_{2k,2\ell}} = \frac{1}{T_m} + \frac{1}{\tau_m} \pm \sqrt{(s+\sigma)^2 + 1/\tau_A\tau_B} \qquad (69a)$$

wobei die längere $T'_{2\ell}$ eben die T'_2 aus Gl. (64) für großes g ($g \to \infty$) sein muß. Die Bestätigung ist auch mit Hilfe des Computers erbracht worden. Wir meinen sogar, daß die Spin-Echo-Meßkurve im Falle großes g ($g \to \infty$) genau die Lösung des Gl.-Systems (68) darstellen muß.

Die Lösungen des Gl.-Systems (68) sind

$$M_A = c_1 e^{-t/T'_{2k}} + c_2 e^{-t/T'_{2\ell}}$$

$$M_B = \varphi_1 c_1 e^{-t/T'_{2k}} + \varphi_2 c_2 e^{-t/T'_{2\ell}} ,$$

wobei

$$\varphi_1 = \tau_B(\alpha - 1/T'_{2k})$$

$$\varphi_2 = \tau_B(\alpha - 1/T'_{2\ell})$$

und c_1 und c_2 Integrationskonstanten sind.

Die c_1 und c_2 werden aus der Anfangsbedingung (dem Gleichgewichtszustand der Magnetisierungen) ermittelt. Im allgemeinen Fall ist keine der beiden gleich Null. Weil die Lebensdauern τ_A und τ_B in den beiden Relaxationszeiten $T'_{2\ell}$ und T'_{2k} enthalten sind, kann der Einfluß des chemischen Austausches bei großem g ($g \to \infty$) nicht eliminiert sein.

Für den Fall $T_{2A} = T_{2B} = T_{20}$ ist

$$\frac{1}{T'_{2\ell}} = \frac{1}{T_{20}}$$

$$\frac{1}{T'_{2k}} = \frac{1}{T_{20}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \quad .$$

Aus der Anfangsbedingung wird $c_1 = 0$ ermittelt. Es existiert also nur eine Relaxationszeit T_{20}. Daß diese Relaxationszeit T_{20} ist, wurde auch von ALLERHAND und GUTOWSKY [10] in ihrem Computer-Experiment für großes g gefunden. In dieser Relaxationszeit T_{20} sind die Parameter δ, τ_A und τ_B (bzw. τ, wenn $\tau_A = \tau_B = \tau$ ist) nicht enthalten, da durch die Bedingung $g \to \infty$ die chemische Verschiebung (δ) eliminiert und wegen der Anfangsbedingung der chemische Austausch (τ_A und τ_B bzw. τ) ausgeschaltet wurden.

Wir wollen nun eine Näherungsformel für Gl. (69) angeben. Da der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen

$$(\alpha+\beta)^2 - 4(\alpha\beta - 1/\tau_A\tau_B) = (\alpha-\beta)^2 + 4/\tau_A\tau_B > 0$$

ist, gilt

$$(\alpha+\beta)^2 > 4(\alpha\beta - 1/\tau_A\tau_B) > 0 \quad .$$

Es folgt

$$\frac{1}{T'_{2k,2\ell}} \approx \frac{1}{2}\left\{(\alpha+\beta) \pm \left((\alpha+\beta) - \frac{2(\alpha\beta - 1/\tau_A\tau_B)}{\alpha+\beta}\right)\right\}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T'_{2\ell}} &\approx \frac{\alpha\beta - 1/\tau_A\tau_B}{\alpha+\beta} \\ \frac{1}{T'_{2k}} &\approx (\alpha+\beta) - \frac{\alpha\beta - 1/\tau_A\tau_B}{\alpha+\beta} = \alpha+\beta - \frac{1}{T'_{2\ell}} \quad . \end{aligned} \tag{70}$$

Für $\tau_A, \tau_B \ll T_{2A}, T_{2B}$ gilt

$$\frac{1}{T'_{2\ell}} \approx \frac{\frac{1}{\tau_A T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B T_{2A}}}{\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B}} = \frac{\frac{1}{p_A T_{2B}} + \frac{1}{p_B T_{2A}}}{\frac{1}{p_A} + \frac{1}{p_B}} = \frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}} \qquad (71a)$$

$$\frac{1}{T'_{2k}} \approx \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \; . \qquad (71b)$$

Die Beziehung (71a) $1/T'_{2\ell} \approx p_A/T_{2A} + p_B/T_{2B}$ ist eben die von PATTING angegebene Formel [12].

Für $T_{2A}, \tau_A, \tau_B \gg T_{2B}$ gilt

$$\frac{1}{T'_{2\ell}} \approx \frac{\frac{1}{T_{2B}}\left(\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A}\right)}{\frac{1}{T_{2B}}} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} \qquad (72a)$$

$$\frac{1}{T'_{2k}} \approx \frac{1}{T_{2B}} \; . \qquad (72b)$$

Die Abbn 11 a und b stellen die nach Gl. (64) errechnete Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Pulsrate g für δ = 50 rad sec^{-1} bzw. δ = 500 rad sec^{-1} dar. Dabei sind als Beispiel $\tau_A = \tau_B = 10^{-2}$ sec, T_{2A} = 1 sec und T_{2B} als Parameter angenommen.

Für großes g gelten die PATTINGsche bzw. die Formel (72a) für die Kurven im unteren bzw. oberen Bereich. Die gestrichelten Linien stellen die Grenzen für $T_{2B} \to 0$ und $T_{2B} \to \infty$ in unserem Beispiel dar.

Der analytische Beweis für

$$\lim_{g \to \infty} \frac{1}{T'_2} = \frac{1}{T'_{2\ell}}$$

ist in dieser Arbeit offen geblieben. Auf Grund der physikalischen Überlegung für $g \to \infty$ erkennen wir diese Beziehung als gültig an, was auch schon mit der Hilfe des Computers für viele Test-

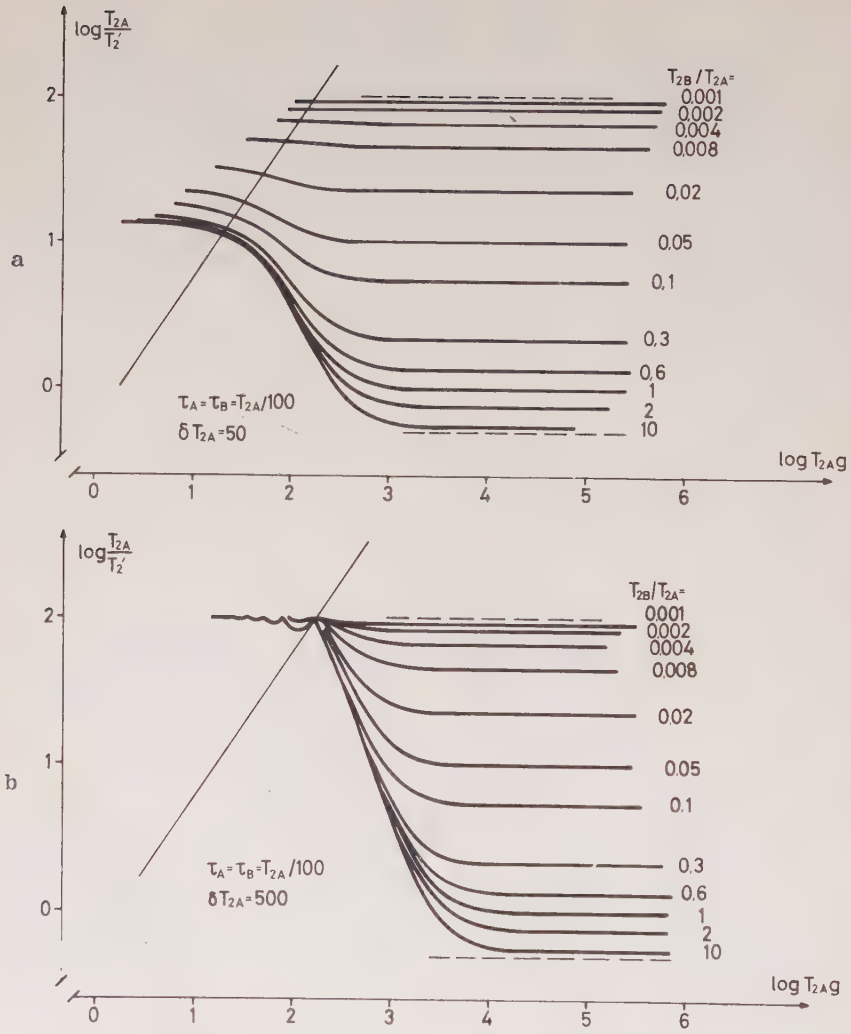


Abb. 11a u. b: Theoretische Kurven $\log T_{2A}/T_2'$ als Funktion von $\log T_{2A}\,g$, $T_{2A} = 1$ sec. Links von der Geraden sind T_2' experimentell nicht erfaßbar. Die gestrichelten Linien stellen die Grenzen für $T_{2B} \to 0$ (oben) und $T_{2B} \to \infty$ (unten) dar.

a) $\delta T_{2A} = 50$ b) $\delta T_{2A} = 500$

daten bestätigt wurde.

Die bis an diese Stelle entwickelte Theorie entspricht der folgenden Problemstellung: Aus den gegebenen Parametern T_{2A}, T_{2B}, τ_A, τ_B und δ wird die Relaxationszeit T_2' im Spin-Echo-Experiment nach Gl. (64) berechnet. Angesichts der Komplexität dieser Gleichung scheint nun die umgekehrte Aufgabe, aus Spin-Echo-Meßkurven die Parameter T_{2A}, T_{2B}, τ_A, τ_B und δ zu ermitteln, viel schwieriger zu sein.

Da unsere Theorie gegenüber der von anderen Autoren [10] entwickelten

1. sehr allgemein abgefaßt ist und da man
2. durch Konvergenzbetrachtung erst überhaupt zu einer relativ einfachen analytischen Formel (Gl. (64)) gelangt, was erheblich weniger Rechenaufwand bedeutet,

kann zur Auswertung der Messung die "Monte-Carlo-Methode" angewendet werden. Bevor dies in einer EDV-Anlage geschieht, möchten wir noch den Fall T_{2A}, $T_{2B} \gg \tau_A$, τ_B diskutieren, wobei τ_A und τ_B sehr verschieden sind. Es folgt aus diesen Bedingungen:

$$\frac{1}{T_m} \ll \frac{1}{\tau_m} \quad \text{und} \quad s \ll \sigma \,.$$

Da in die Gl. (64) $\left(\frac{1}{T_m}+\frac{1}{\tau_m}\right)$ und $(s+\sigma)$ als Terme eingehen, werden T_{2A} und T_{2B} in diesem Fall neben τ_A und τ_B recht ungenau ermittelt. Man kann dann bei der Erstellung des Programms zunächst

$$T_{2A} = T_{2B} = \lim_{g\to\infty} T_2' \tag{73}$$

ansetzen. Für T_{2A}, T_{2B}, τ_A und τ_B von gleicher Größenordnung

ergibt sich ein ganz anderes Bild. Wie Abb. 12 zeigt, sind die

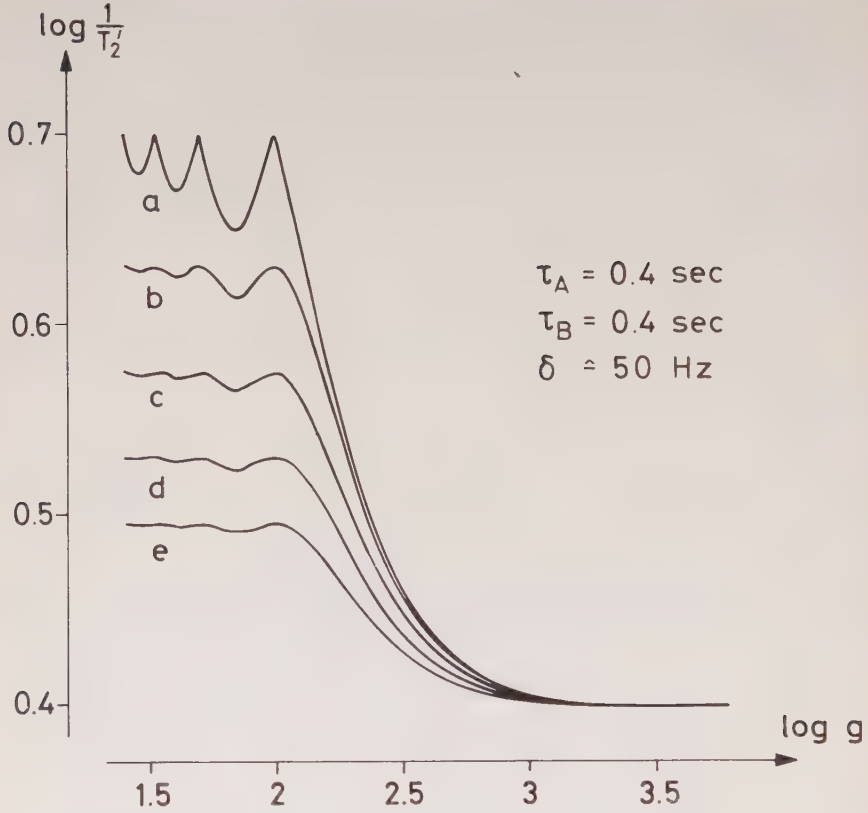
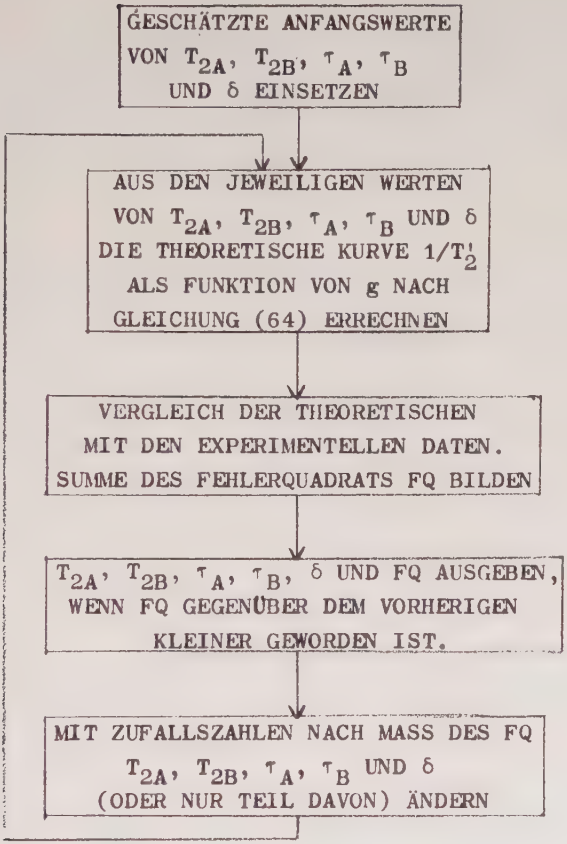


Abb. 12: Berechnete Kurven $\log 1/T_2'$ als Funktion von $\log g$ ($1/T_2'$ und g dimensionslos) für T_{2A}, T_{2B}, τ_A und τ_B von gleicher Größenordnung

	T_{2A} [sec]	T_{2B} [sec]
a)	0,4	0,4
b)	0,2828	0,5656
c)	0,2	0,8
d)	0,1414	1,1414
e)	0,1	1,6

Kurven $1/T_2' = 1/T_2'(g)$ recht empfindlich von T_{2A} und T_{2B} ab-

hängig. Die Auswertung per EDV-Anlage geschieht nach folgendem Blockschema:



IV. EXPERIMENTELLES

1. Geeignete Systeme

Um die entwickelte Theorie experimentell zu verifizieren, müssen Systeme mit schnellem Austausch gewählt werden, für die die Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 möglichst verschieden sind

$$T_{2A} \neq T_{2B} \tag{74}$$

Drei praktisch besonders wichtige Fälle, die zu Beziehung (74) führen, sind zu unterscheiden:

a) Ein Kern mit elektrischem Quadrupolmoment tauscht zwischen einer hochsymmetrischen Anordnung mit entsprechend langem T_2 und einer unsymmetrischen Koordination mit sehr kurzem T_2 aus. Derartige Systeme sind z.B. früher von HERTZ [11] und von MYERS [13] untersucht worden. Z.B. wurde der Austausch

$$Br^- + Cd^{2+} \rightleftharpoons CdBr^+$$

mit der ^{81}Br-Resonanz untersucht [11] sowie festgestellt, daß die Reaktion

$$J_2 + J^- \rightleftharpoons J_3^-$$

diffusionskontrolliert verläuft [13]. In beiden Fällen wurden die Experimente durch Gl. (72a) beschrieben. Es liegt also hier ein Grenzfall vor:

$$T_{2A}, \tau_A, \tau_B \gg T_{2B} .$$

Wegen der wesentlich günstigeren Empfindlichkeit wurden die Messungen dieser Arbeit für Fall b bzw. c mit Protonenresonanz durchgeführt.

b) Ein paramagnetisches Ion in wäßriger Lösung verkürzt sehr stark T_2 für die Wassermoleküle in der inneren Hydrata-

tionsschicht. Der Solvensaustausch mit der Masse der Lösungsmittel stellt daher einen Fall dar, wie er durch Beziehung (74) beschrieben wird.

c) Eine weitere Möglichkeit, unterschiedliche Relaxationszeiten T_2 zu realisieren, besteht im Austausch des Protons zwischen kleinen und großen Molekülen. Nach DEBYE [14] sowie BLOEMBERGEN [15] gilt

$$\frac{1}{T_2} \propto \frac{a^3 \eta}{T}, \qquad (75)$$

wobei a der Radius des (kugelförmig gedachten) Moleküls, η die Viskosität und T die Temperatur ist. Große Moleküle haben daher unter sonst gleichen Bedingungen ein kürzeres T_2 als kleine Moleküle.

2. Spin-Echo-Gerät

Die Messungen wurden an einem Spin-Echo-Gerät durchgeführt, das aus einem Impulsspektrometer (BKR 304 s) und einem Elektromagneten (B-E 25 c8) der Firma BRUKER besteht (Abb. 13). Das Impulsspektrometer enthält einen digitalen Impulsgenerator. Von einem Basis-Quarz-Oszillator (1 MHz) werden alle im Spektrometer benötigten Frequenzen (in unserem Fall 60 MHz) und Zeiten abgeleitet. Mit der aus dem Oszillator gebildeten Quarz-Uhr steuert der digitale Impulsgenerator alle Meßprogramme (z.B. die CARR-PURCELL-Folge). Um die GILL-MEIBOOM-Variante der CARR-PURCELL-Folge zu erzielen, wird die kontinuierliche Hochfrequenz in zwei getrennte Kanäle zu zwei Toren (diese werden vom Impulsgenerator gesteuert) geführt, und zwar so, daß die Hochfrequenz des einen Kanals über einen Phasenschieber in ihrer Phasenlage um $\pi/2$ gegenüber der des anderen Kanals variiert werden kann. Die Impulse der Folge werden dann verstärkt und über die Sender-

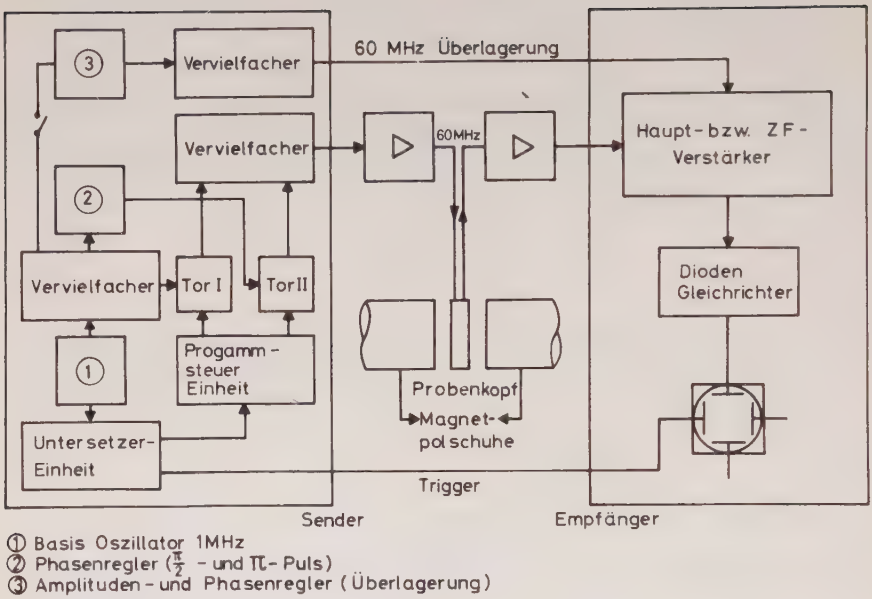


Abb. 13: Blockschaltbild des Spin-Echo-Gerätes

spule in das Probenröhrchen eingestrahlt. Das Signal wird von der Empfangsspule aufgenommen. Es wird verstärkt, gleichgerichtet und zu einem Oszillographen geführt. Das Probenröhrchen, umgeben von Sender- und Empfangsspule, befindet sich zwischen den Polen des Elektromagneten. Die Resonanzfeldstärke des Magneten kann exakt eingestellt werden, indem man sie langsam variiert, bis die durch die Überlagerung des Signals mit der kontinuierlichen Senderfrequenz hervorgerufene Schwebungserscheinung auf dem Oszillographenschirm verschwindet. Die exakte Einstellung der Pulsdauer des $\pi/2$- und π-Pulses sowie der GILL-MEIBOOM-Bedingung erfolgen durch Optimierung des Signals. Hierbei wurde mit großer Sorgfalt vorgegangen.

3. Austausch von Wasser zwischen der Hydratationsschicht an Ni^{2+}-Ionen und freiem Wasser

Wegen des ungepaarten Elektrons am Ni^{2+}-Ion liegt der in Abschnitt IV,1b diskutierte Fall vor

$$T_{2B} \ll T_{2A} \,. \tag{76}$$

Aus normalen Kernresonanzspektren [16] sowie aus chemischen Relaxationsmessungen [17] können die Lebensdauern τ_A und τ_B abgeschätzt werden zu

$$\tau_A \approx 5 \cdot 10^{-5}\,\text{sec} \qquad \tau_B \approx 5 \cdot 10^{-4}\,\text{sec} \,.$$

Die chemische Verschiebung wurde nach PHILLIPS et al. [18] zu etwa

$$2\,\delta \approx 500\ \text{Hz}$$

bestimmt.

Abb. 14 zeigt ein typisches Spin-Echo-Experiment mit CARR-PURCELL-Folge. Die Abklingkurven wurden innerhalb der Meßgenauigkeit als von der Pulsrate g unabhängig gefunden. Daher muß nach Gl. (71a) sein:

$$\frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}} = \frac{1}{T'_{2\ell}} = \frac{1}{T'_2} \,.$$

Da $p_A/T_{2A} \approx 1/T_{2A} \approx 0{,}3\ \text{sec}^{-1}$ beträgt, ist $1/T'_2$ praktisch durch das wesentlich größere p_B/T_{2B} ($\approx 10^2$ bis 10^3) bestimmt:

$$T_{2B} = p_B\, T'_2 \,.$$

In Tabelle I sind die Meßwerte für verschiedene Konzentrationen

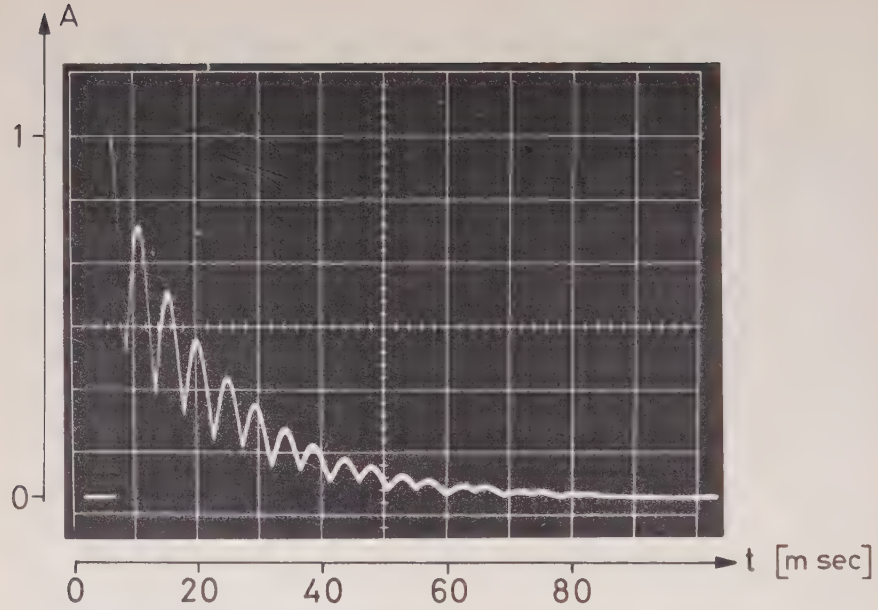


Abb. 14: Spin-Echo-Meßkurve mit CARR-PURCELL-Folge (Achse A in relativen Einheiten) an wäßriger Nickelperchloratlösung (0,063 M) bei 25 °C

Tabelle I

Meßdaten und Ergebnisse für wäßrige $Ni(ClO_4)_2$-Lösungen bei 25 °C

C(M)	p_B	T_2' (sec)	T_{2B} (sec)
0,063	0,0068	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
0,125	0,0135	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$
0,313	0,0338	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
0,625	0,0677	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$

an $Ni(ClO_4)_2$ in Wasser zusammengestellt sowie das daraus berechnete T_{2B}, nämlich die Spin-Spin-Relaxationszeit des Wassers

in der Hydratationsschicht des Nickelions. Die Konstanz der Meßwerte für T_{2B} bestätigt die Anwendbarkeit von Gl. (71a). Andererseits ist wegen $\tau\delta \ll 1$ (genauer $\tau_A\tau_B\delta^2 \ll 1$, siehe unten) in diesem Fall keine kinetische Information aus den Messungen zu erhalten. Da für andere paramagnetische Ionen und/oder Lösungsmittel die Verhältnisse auch für eine kinetische Auswertung günstiger liegen können, sei dieser Fall ausführlich diskutiert.

Wie aus der Theorie hervorgeht, gilt:

$$\lim_{g\to 0} \frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_m} + \frac{1}{\tau_m} - p \ , \tag{77}$$

$$\lim_{g\to \infty} \frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_m} + \frac{1}{\tau_m} - \sqrt{(s+\sigma)^2 + \frac{1}{\tau_A\tau_B}} \ . \tag{69a}$$

Damit die Pulsratenabhängigkeit experimentell erfaßbar wird, darf $1/T_2'(o) - 1/T_2'(\infty)$ nicht zu klein sein. Wir nehmen an:

$$\log \frac{1/T_2'(o)}{1/T_2'(\infty)} = \log \frac{1/T_m + 1/\tau_m - p}{1/T_m + 1/\tau_m - \sqrt{(s+\sigma)^2 + \frac{1}{\tau_A\tau_B}}} \geq 0{,}03 \tag{78}$$

Da

$$p^2 = \frac{1}{2}\left\{(s+\sigma)^2 - \delta^2 + \frac{1}{\tau_A\tau_B} + \sqrt{\left[(s+\sigma)^2 - \delta^2 + \frac{1}{\tau_A\tau_B}\right]^2 + 4(s+\sigma)^2\delta^2}\right\}$$

ist, kann Gl. (78) in Termen von $(1/T_m + 1/\tau_m)/|\delta|$, $(s+\sigma)^2/\delta^2$ und $1/\tau_A\tau_B\delta^2$ ausgedrückt werden.

Andererseits muß gelten

$$T_2'(\infty) > 0$$

d.h.

$$\left(\frac{1}{T_m}+\frac{1}{\tau_m}\right)^2/\delta^2 > (s+\sigma)^2/\delta^2+\frac{1}{\tau_A\tau_B\delta^2}\,. \qquad (79)$$

Mit $\log(1/\tau_A\tau_B\delta^2)$ als Parameter und $\log[(s+\sigma)^2/\delta^2]$ sowie $\log[(1/T_m+1/\tau_m)^2/\delta^2]$ als Koordinatenachsen kann nach Gln (78) und (79) ein Gebiet im zweidimensionalen Diagramm abgegrenzt werden, in dem die Pulsratenabhängigkeit noch zu erwarten ist. Dies zeigt für $\log(1/\tau_A\tau_B\delta^2) = -2$ bzw. 0 der breite schraffierte Streifen in Abb. 15a bzw. 15b. Mit zunehmendem Parameter $\log(1/\tau_A\tau_B\delta^2)$ verengt sich nun der Streifen, so daß für $\log(1/\tau_A\tau_B\delta^2) \geq 2$ praktisch keine Pulsratenabhängigkeit mehr vorliegt (Abb. 15c). Dies bedeutet: für schnellen Austausch muß die chemische Verschiebung genügend groß sein,

$$\tau_A\tau_B\delta^2 \geq 1$$

damit die Pulsratenabhängigkeit in Spin-Echo-Technik noch festzustellen ist.

Mit den oben geschätzten Werten für Ni^{2+}Ionen in wäßriger Lösung kann man feststellen, daß die Beziehung (78) nicht erfüllt ist.

4. Die Protonierung von Chloralhydrat

Als Beispiel für den Protonenaustausch zwischen einem großen und einem kleinen Molekül wurde die Protonierung des Chloralhydrats herangezogen

$$\underset{B}{CCl_3CH(OH)_2} + \underset{AH}{H_3O^+} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{BH}{CCl_3CH(OH)OH_2^+} + \underset{A}{H_2O} \qquad (80)$$

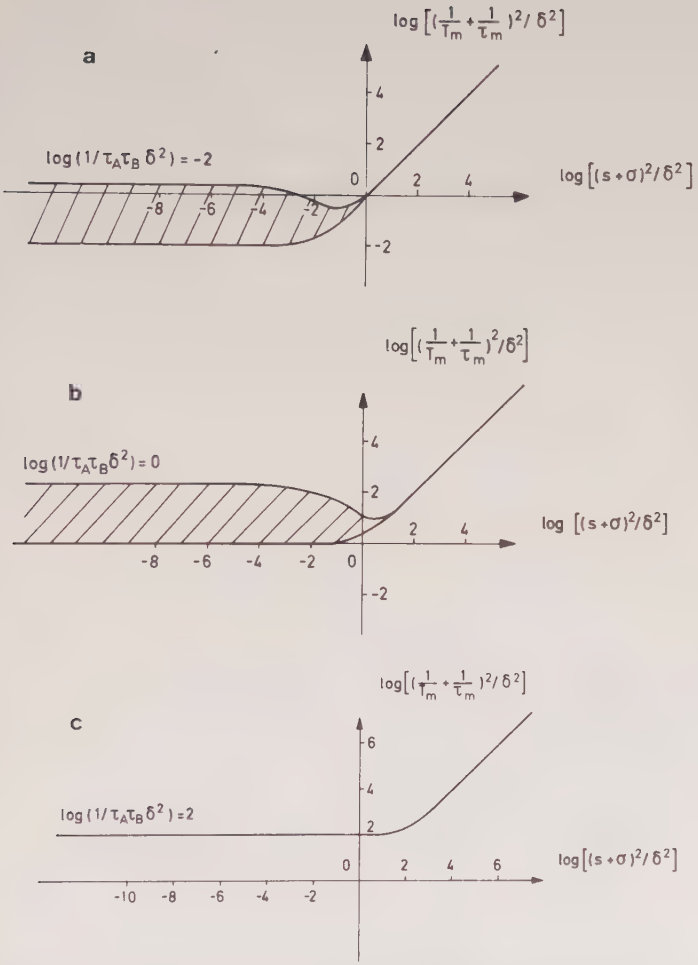


Abb. 15: Das Pulsratenabhängigkeitsgebiet von T_2' in der Spin-Echo-Technik für

a) $\tau_A \tau_B \delta^2 = 10^2$

b) $\tau_A \tau_B \delta^2 = 1$

c) $\tau_A \tau_B \delta^2 = 10^{-2}$

Um den durch Gl. (75) vorausgesagten Größeneffekt experimentell sicherzustellen, wurden Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 [6] als Funktion der Konzentration durchgeführt. Wie an anderer Stelle ausgeführt [19], hat in niedrig viskosen Lösungen T_1 in einem chemisch austauschenden System den gleichen Wert wie T_2, gemessen in einer CARR-PURCELL-Folge mit sehr großer Pulsrate (vgl. Abschnitt III,5) oder auch in einem System mit verschwindender chemischer Verschiebung und beliebiger Pulsrate. Für die hier vorliegenden Reaktionsraten (siehe unten sowie [19]) gilt für T_1

$$\frac{1}{T_1} = \frac{p_A}{T_{1A}} + \frac{p_B}{T_{1B}} \qquad (81)$$

In Tabelle II sind die Meßergebnisse zusammengestellt.

Tabelle II

Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in wäßrigen Chloralhydratlösungen bei 25 °C

p_B	$1/T_1$ [sec^{-1}]
(0,00)	(0,33) (extrapoliert)
0,04	0,47
0,08	0,61
0,12	0,74
0,20	1,02

Mit diesen Werten erhält man aus Gl. (81) für T_{1A} und T_{1B} die Werte

$$T_{1A} = 3{,}0 \text{ sec} \qquad T_{1B} = 0{,}27 \text{ sec} .$$

Das Verhältnis $T_{2A}/T_{2B} \approx T_{1A}/T_{1B}$ kann daher zu 11 abgeschätzt werden.

Die Abhängigkeit der CARR-PURCELL-Abklingzeiten von der Pulsrate sind für die Konzentrationen $p_B = 0{,}08$ und $p_B = 0{,}12$ in den Abbildungen 16a und b wiedergegeben. Nach dem in III,5 angegebenen "Monte-Carlo-Verfahren" wurden aus diesen Messungen die Parameter bestimmt. Es wurde gefunden, daß $T_{2A}, T_{2B} \gg \tau_A, \tau_B$ ist. Unter diesen Umständen läßt sich nach Gl. (71a) nur der Wert für $p_A/T_{2A} + p_B/T_{2B}$ aus den Messungen mit sehr hohen Pulsraten entnehmen. Die Aufteilung in die Einzelwerte kann aus dem oben abgeschätzten Verhältnis T_{2A}/T_{2B} vorgenommen werden. Die gewonnenen Daten sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Reaktionskinetische und KMR-Daten
für wäßrige Chloralhydratlösungen bei 25 °C
und pH = 3,4

p_B	T_{2A} [sec]	T_{2B} [sec]	2δ [Hz]	τ_A [sec]	τ_B [sec]
0,08	2,23	0,203	189	$5{,}17 \cdot 10^{-3}$	$4{,}07 \cdot 10^{-4}$
0,12	2,29	0,208	188	$2{,}70 \cdot 10^{-3}$	$2{,}82 \cdot 10^{-4}$

Die Werte von T_{2A} und T_{2B} in Tabelle III entsprechen nur annähernd den oben gemessenen Werten T_{1A} und T_{1B}. Dies hat zwei Gründe. Die rechnerische Extrapolation von $1/T_2'$ auf sehr hohe Pulsraten hängt wegen des Charakters der Meßkurven (siehe Abb. 16) sehr empfindlich vom Meßfehler ab. Zweitens tritt ein unvermeidlicher experimenteller Fehler bei hohen Pulsraten auf: Die eingestrahlte Energie in einer CARR-PURCELL-Folge mit vielen

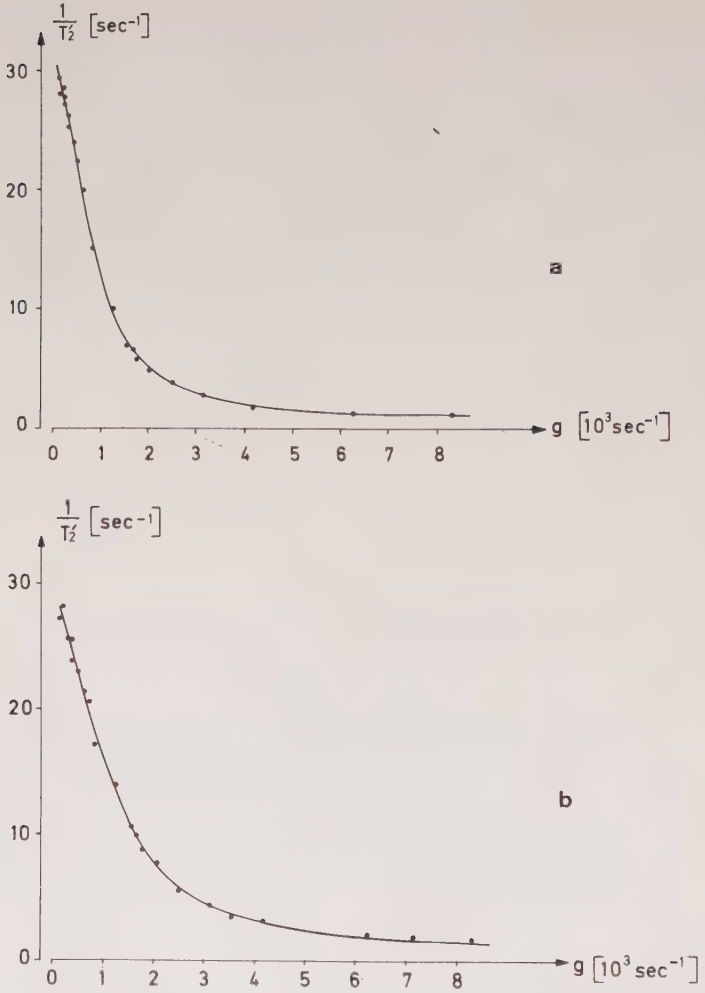


Abb. 16: Meßpunkte und Ausgleichskurven von Chloralhydrat in Wasser bei 25 °C und pH = 3,4

a) Chloralhydratkonzentration: 8 Mol %

b) Chloralhydratkonzentration: 12 Mol %

Pulsen erwärmt die Lösung um mehrere Grade, so daß die notwendige Temperaturkonstanz in der Probe nicht mehr gewährleistet ist. Die in Tabelle III angegebenen T_{2A}- und T_{2B}-Werte sind daher als ungenauer zu betrachten als die aus T_1-Messungen berechneten Werte. Für T_1-Messungen treten beide genannten Fehlerquellen nicht auf. Es ist daher zu empfehlen, bei kinetischen Untersuchungen mit der Spin-Echo-Methode die CARR-PURCELL-Folge nur bis zu Pulsraten zu messen, bei denen noch keine Erwärmung der Probe eintritt. Der Wert $\lim_{g\to\infty} T_2'$ wird einer T_1-Messung entnommen. Dies kann auch geschehen, wenn die Bedingung $T_{2A}, T_{2B} \gg \tau_A, \tau_B$ nicht erfüllt ist, da auch für den allgemeinen Fall T_1 eine gleiche Abhängigkeit von τ_A und τ_B zeigt wie $\lim_{g\to\infty} T_2'$ [19].

Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 in Gl. (80) erhalten wir aus den Daten der Tabelle III den Wert

$$k_1 = 7{,}5 \cdot 10^6 \ M^{-1} \, sec^{-1} \ .$$

Eine ausführliche Untersuchung von Reaktion (80) wird an anderer Stelle gegeben [20].

V. ANHANG

Die analytische Ermittlung der Fixpunkte der Abbildung

Wie schon aus S. 33 dargelegt wurde, existieren zur Abbildung M zwei Fixpunkte, die die Gleichung

$$QQ^*E^* - Q\frac{A^*}{C^*} - Q^*\frac{A^*}{C^*}E^* + \rho^2 - R^2 = 0 \qquad (43)$$

bzw. die Gln

$$QQ^*(E^* + E) - Q\frac{A^*}{C^*}(1+E) - Q^*\frac{A}{C}(1+E^*) + 2(\rho^2 - R^2) = 0 \qquad (44)$$

$$QQ^*(E^* - E) - Q\frac{A^*}{C^*}(1-E) + Q^*\frac{A}{C}(1-E^*) = 0 \qquad (45)$$

erfüllen.

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$Q^*\frac{A}{C}E^*(1-E) = Q\frac{A^*}{C^*}E(1-E^*) + (\rho^2 - R^2)(E^* - E) \qquad (46a)$$

und somit wird Gl. (45) umgeformt in

$$\left[Q\frac{A^*}{C^*}E(1-E^*)\right]^2 - Q\frac{A^*}{C^*}E(1-E^*)\left[\rho^2(1-EE^*) + (\rho^2 - R^2)(E-E^*)\right] + \rho^2(\rho^2 - R^2)E(1-E^*)^2 = 0 \qquad (45a)$$

Hieraus folgt

$$Q\frac{A^*}{C^*}E(1-E^*) = \frac{1}{2}\left[\rho^2(1-EE^*) + (\rho^2 - R^2)(E - E^*) \pm \sqrt{\Delta}\right]$$

mit

$$\Delta = \left[\rho^2(1-EE^*) + (\rho^2 - R^2)(E - E^*)\right]^2 - 4\rho^2(\rho^2 - R^2)E(1-E^*)^2$$

$$= \left[\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E + E^*)\right]^2 - 4R^4EE^* \qquad \text{reell.}$$

Da $E+E^* \leq 2\sqrt{EE^*}$ ist, gilt

$$\begin{aligned}\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*) &= \rho^2(1+EE^*) - (\rho^2 - R^2)(E+E^*) \\ &\geq \rho^2(1+EE^*) - 2(\rho^2 - R^2)\sqrt{EE^*} \\ &= \rho^2(1-\sqrt{EE^*})^2 + 2R^2\sqrt{EE^*} \ .\end{aligned}$$

Es folgt

$$\begin{aligned}\Delta &\geq \left[\rho^2(1-\sqrt{EE^*})^2 + 2R^2\sqrt{EE^*}\right]^2 - 4R^4 EE^* \\ &= \rho^4(1-\sqrt{EE^*})^4 + 4\rho^2R^2(1-\sqrt{EE^*})^2\sqrt{EE^*} \geq 0 \ .\end{aligned}$$

$\sqrt{\Delta}$ ist also reell.

Es ist

$$Q_{D/Z} = \frac{1}{2\rho^2}\frac{A}{C}\frac{1}{E(1-E^*)}\left[\rho^2(1-EE^*) + (\rho^2 - R^2)(E-E^*) \pm \sqrt{\Delta}\right] . \quad (64a)$$

Wir möchten noch die Beziehung

$$\left|Q_Z - \frac{A}{C}\right| < R\cdot e^{-p/g} \leq R < \left|Q_D - \frac{A}{C}\right|$$

beweisen. Es ist

$$\begin{aligned}\left|Q_Z - \frac{A}{C}\right|^2 - R^2\cdot e^{-2p/g} &= (Q_Z - \frac{A}{C})(Q_Z^* - \frac{A^*}{C^*}) - R^2/\sqrt{EE^*} \\ &= Q_Z Q_Z^* - Q_Z^*\frac{A}{C} - Q_Z\frac{A^*}{C^*} + \rho^2 - R^2/\sqrt{EE^*} \ .\end{aligned}$$

Für $Q = Q_Z$ bzw. Q_D gilt aus Gl. (43)

$$QQ^* - Q^*\frac{A}{C} = \frac{1}{E^*}(Q\frac{A^*}{C^*} - \rho^2 + R^2) \ .$$

Es folgt

$$\left|Q_Z - \frac{A}{C}\right|^2 - R^2 \cdot e^{-2p/g} = \left(Q_Z \frac{A^*}{C^*} - \rho^2\right)\left(\frac{1}{E^*} - 1\right) + \frac{R^2}{E^*} - R^2/\sqrt{EE^*}$$

$$= \frac{1}{2\,EE^*}\left[\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*) - 2R^2\sqrt{EE^*} - \sqrt{\Delta}\right]$$

$$= \frac{1}{2\,EE^*}\left[\gamma_Z - \sqrt{\Delta}\right]$$

mit

$$\gamma_Z = \rho^2(1-E)(;-E^*) + R^2(E+E^*) - 2R^2\sqrt{EE^*} \ .$$

Es gilt aber

$$\Delta - \gamma_Z^2 = 4\left[\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*)\right] R^2\sqrt{EE^*} - 8R^4EE^*$$

$$= 4R^2\sqrt{EE^*}\left[\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*) - 2R^2\sqrt{EE^*}\right]$$

$$\geq 4R^2\sqrt{EE^*}\left[\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*) - R^2(1+EE^*)\right] ,$$

da $1+EE^* \geq 2\sqrt{EE^*}$ ist. Es ist also

$$\Delta - \gamma_Z^2 \geq 4R^2\sqrt{EE^*}\left[\rho^2(1-E)(1-E^*) - R^2(1-E)(1-E^*)\right]$$

$$= 4R^2\sqrt{EE^*}\,(\rho^2 - R^2)(1-E)(1-E^*) > 0$$

(hier haben wir den Fall $p = 0$ und $2q/g = 2m$ ausgeschlossen).
Damit gilt

$$\sqrt{\Delta} > \gamma_Z > -\sqrt{\Delta} \ .$$

Es folgt

$$\left|Q_Z - \frac{A}{C}\right|^2 - R^2 \cdot e^{-2p/g} = \frac{1}{2\,EE^*}\left[\gamma_Z - \sqrt{\Delta}\right] < 0 \ .$$

In Analogie gilt

$$\left|Q_D - \frac{A}{C}\right|^2 - R^2 = \frac{1}{2\,EE^*}\left[\gamma_D + \sqrt{\Delta}\right]$$

mit

$$\gamma_D = \rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*) - 2\,R^2\,EE^* \ .$$

Es ist

$$\begin{aligned}\Delta - \gamma_D^2 &= 4\left[\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*)\right] R^2\,EE^* - 4\,R^4\,EE^* - 4\,R^4(EE^*)^2 \\ &= 4\,R^2\,EE^*\left[\rho^2(1-E)(1-E^*) + R^2(E+E^*) - R^2(1+EE^*)\right] \\ &= 4\,R^2\,EE^*\,(\rho^2 - R^2)(1-E)(1-E^*) \ > \ 0\end{aligned}$$

(hier haben wir den Fall $p = 0$ und $2\,q/g = 2\,nm$ wiederum ausgeschlossen). Damit gilt

$$\sqrt{\Delta} > \gamma_D > -\sqrt{\Delta} \ .$$

Es folgt

$$\left|Q_D - \frac{A}{C}\right|^2 - R^2 = \frac{1}{2\,EE^*}\left[\gamma_D + \sqrt{\Delta}\right] > 0 \ .$$

Es ist also

$$\left|Q_Z - \frac{A}{C}\right| < R \cdot e^{-p/g} \leq R < \left|Q_D - \frac{A}{C}\right| \ . \qquad (50a)$$

VI. ZUSAMMENFASSUNG

In einem System mit chemisch austauschenden Protonen (oder anderen Atomen mit magnetischem Moment) vom Typ

$$AH + B \rightleftharpoons BH + A$$

kann mit der Spin-Echo-Methode nach CARR und PURCELL [8] die transversale Relaxationszeit T_2' gemessen werden. T_2' ist eine Funktion der Relaxationszeiten T_2 in den beiden Zuständen T_{2A} und T_{2B}, der chemischen Verschiebung $\omega_A - \omega_B = 2\delta$, der mittleren Lebensdauern τ_A und τ_B und der Pulsrate g der CARR-PURCELL-Folge. Die Theorie für diesen Zusammenhang wurde erstmals von LUZ und MEIBOOM [10] und später ausführlicher von ALLERHAND und GUTOWSKY [10] gegeben. Die Autoren mußten aber die Annahme machen, daß $T_{2A} = T_{2B}$ ist, um das Problem lösen zu können. Diese Bedingung ist nicht erfüllt,

a) wenn das austauschende Atom einen Quadrupolkern besitzt und die Positionen A und B von unterschiedlicher Symmetrie sind,

b) wenn A ein paramagnetisches Teilchen ist und

c) wenn AH sehr viel größer (kleiner) als BH ist.

In der vorliegenden Arbeit wird die vollständige Lösung gegeben

$$T_2' = T_2'(T_{2A}, T_{2B}, \tau_A, \tau_B, \delta, g) \quad . \tag{64}$$

Es zeigt sich, daß die für sehr hohe Pulsraten erhaltenen Zeitkonstanten der Abklingkurven nicht mehr vom Betrag der chemischen Verschiebung, wohl hingegen im allgemeinen ($T_{2A} \neq T_{2B}$) von der Kinetik der chemischen Reaktion abhängen

$$\lim_{g\to\infty} T_2' = T_{2\ell}' = T_{2\ell}'(T_{2A}, T_{2B}, \tau_A, \tau_B) \qquad (69)$$

wobei $T_{2\ell}'$ die längere Relaxationszeit des Systems unter Nicht-Berücksichtigung der chemischen Verschiebung ist.

Computerprogramme wurden erstellt für die Berechnung von T_2' mit einem Satz gegebener Parameter und für den experimentell wichtigen Fall, daß T_{2A}, T_{2B}, 2δ, τ_A und τ_B aus experimentell erhaltenen Kurven $T_2'(g)$ für verschiedene Konzentrationen zu berechnen sind.

Kinetische Messungen von HERTZ [11] sowie von MYERS [13] an Quadrupolkernen werden mit Formeln (72a) ausgewertet, die einen Spezialfall von Gl. (69) darstellen. Die oben erwähnten Fälle b) und c) wurden in dieser Arbeit experimentell untersucht. Der Austausch von Wasser zwischen der Solvatschicht des paramagnetischen Nickelions und der Masse der Lösung erfolgt so schnell, daß die Spin-Echo-Messungen nur Auskunft über T_{2A} und T_{2B} geben. Für den Austausch zwischen einem großen (Chloralhydrat) und einem kleinen Molekül (H_3O^+) ließen sich dagegen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die chemische Verschiebung aus den Messungen erhalten. Eine erhebliche Genauigkeitssteigerung dieser Art von Messungen läßt sich erreichen durch eine Kombination von T_1-Messungen mit T_2'-Messungen. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich sowohl aus theoretischen wie aus experimentellen Gründen die Spin-Echo-Technik mit größerer Zuverlässigkeit und Allgemeinheit zur Messung schneller chemischer Reaktionen heranziehen.

VII. LITERATUR

[1] F. BLOCH, W.W. HANSEN, and M. PACKARD, Phys. Rev. 69, 127 (1946);
F. BLOCH, Phys. Rev. 70, 460 (1946).

[2] E.M. PURCELL, H.C. TORREY, and R.V. POUND, Phys. Rev. 69, 37 (1946).

[3] W.G. PROCTOR and F.C. YU, Phys. Rev. 77, 717 (1950).

[4] G. LAUKIEN, Kernmagnetische Hochfrequenz-Spektroskopie, in: Handbuch der Physik XXXVIII/1 (Ed.: S. FLÜGGE), Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

[5] H.M. McCONNELL, J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).

[6] H. STREHLOW, Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, 2. Aufl., Steinkopff, Darmstadt 1968.

[7] E.L. HAHN, Phys. Rev. 80, 580 (1950).

[8] H.Y. CARR and E.M. PURCELL, Phys. Rev. 94, 630 (1954).

[9] S. MEIBOOM and D. GILL, Rev. Sci. Instr. 29, 688 (1958).

[10] Z. LUZ and S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. 39, 366 (1963);
A. ALLERHAND and H.S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. 41, 2115 (1964); 42, 1587 (1965).

[11] H.G. HERTZ, Z. Elektrochem. 64, 53 (1960).

[12] H. PATTING, Untersuchungen der Protolyse des hydratisierten Aluminiumions mit der Spin-Echo-Technik, Dissertation Göttingen, 1971.

[13] O.E. MYERS, J. Chem. Phys. 28, 1027 (1958).

[14] P. DEBYE, Polar Molecules, Dover, New York 1945.

[15] N. BLOEMBERGEN, Nuclear Magnetic Relaxation, W.A. Benjamin, New York 1961.

[16] R.G. PEARSON, J. PALMER, M.M. ANDERSON, and A.L. ALLRED, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 110 (1960);
R.E. CONNICK and R.E. POULSON, J. Chem. Phys. 30, 759 (1959).

[17] M. EIGEN and R.G. WILKINS, Mechanisms of Inorganic Reactions, (Ed.: R.F. GOULD), Adv. Chem. Ser., No. 49, Amer. Chem. Soc., Washington 1965.

[18] W.D. PHILLIPS, C.E. LORNEY, and C.K. IKEDA, J. Chem. Phys. 27, 1435 (1957).

[19] H. STREHLOW, in Vorbereitung.

[20] R. LACHMANN, M.-L. AHRENS und H. STREHLOW, in Vorbereitung.

Lebenslauf

Am 25. März 1932 wurde ich in Shanghai, China, geboren. Im Juli 1951 schloß ich das Mittelschulstudium am "College de St. Ignace", Zikawei, Shanghai, ab.

Von September bis November 1951 studierte ich Mathematik an der Nationalen Kiao-Tung Universität Shanghai. Von Januar 1952 bis September 1954 studierte ich in "Chabanel Hall", einem Studienhaus der Gesellschaft Jesu für Philosophie, in Manila, Philippinen. Von Juni 1955 bis März 1958 lehrte ich als "Overseas Chinese High School Teacher" auf den Philippinen.

Im August 1958 kam ich nach Deutschland. Seit Mai 1959 studierte ich Physik an der Universität in Göttingen, wo ich im Mai 1963 die Vordiplomprüfung bestand. Nach Einreichung meiner Diplomarbeit "Zur Kinetik der Hydratation der α-Keto-Glutarsäure" bestand ich im Juli 1967 die Diplom-Hauptprüfung.

Vom Mai 1968 bis zum Oktober 1972 fertigte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen (früher Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie) die vorliegende Arbeit "Kernmagnetische Spin-Echo-Technik zur Messung schneller chemischer Reaktionen" an.

Während meines Studiums belegte ich Vorlesungen und Übungen insbesondere bei den Herren Professoren W. BINGEL, H. BROCKMANN, A. FLAMMERSFELD, O. GLEMSER, R. HILSCH, F. HUND, W. JOST, G. LÜDERS, W. MAAK, E. MEYER und H. STREHLOW.